## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-055573

(43) Date of publication of application: 27.02.2001

(51)Int.CI.

CO9K 19/20 GO2F 1/13363

(21)Application number: 11-230694

(22)Date of filing:

17.08.1999

(71)Applicant: NIPPON MITSUBISHI OIL CORP

(72)Inventor: MAZAKI HITOSHI

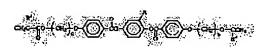
SATO YASUSHI **MURATA KIYOSHI** 

#### (54) LIQUID CRYSTAL FILM

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a liquid crystal film suitable as an optical compensation film by fixing a nematic alignment formed by a photocurable liquidcrystalline composition in its liquid crystal state by light radiation.

SOLUTION: This liquid crystal film comprises a thin layer of a photocurable liquid-crystalline composition containing compounds represented by formulas I and II and is formed by fixing a nematic alignment formed by the composition in its liquid-crystalline state by irradiating the thin layer with light. In the formulas, R1, R2, and R3 are each H or methyl; X is H, chlorine. bromine, iodine, 1-4C alkyl, methoxy, cyano or nitro; and (a), (b), and (c) are each an integer of 2-12. The film is prepared by applying a solution of a photocurable liquidcrystalline composition to a substrate plate having no alignment film, drying the resultant coating film to remove the solvent, and irradiating the dried coating film with light to cure the coating film. The wt. ratio of the compound of formula I to the compound of formula II is about (99/1)-(50/50).



ΤÊ

<u>.</u>L.

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

#### (19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2001-55573 (P2001 - 55573A)

(43)公開日 平成13年2月27日(2001.2.27)

(51) Int.Cl.7

識別記号

FΙ

テーマコート\*(参考)

C 0 9 K 19/20

G02F 1/13363

C09K 19/20

2H091

G 0 2 F 1/13363

4H027

#### 審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全 16 頁)

(21)出願番号

特願平11-230694

(71)出廣人 000004444

日石三菱株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(22)出願日 平成11年8月17日(1999.8.17)

> (72)発明者 真崎 仁詩

> > 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三

菱株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 佐藤 康司

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三

菱株式会社中央技術研究所内

(74)代理人 100093540

弁理士 阿澤 英世 (外1名)

最終頁に続く

#### (54) 【発明の名称】 液晶フィルム

#### (57)【要約】

【課題】 合成コストが低く、かつ合成容易な光硬化型 液晶性組成物を用い、光学補償素子として好適な液晶フ ィルムを提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表される化合物

\*(1)および下記の一般式(2)で表される化合物(1 1)を含有する光硬化型液晶性組成物の薄層からなり、 前記組成物が液晶状態において形成するネマチック配向 を、薄層への光照射によって固定化した液晶フィルム。

$$CH_{2}C - CO - \left(CH_{2}\right)_{C} O - \left(CH_{2}\right)_{C}$$

(一般式(1)及び(2)において、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup> はそれぞれ独立に水素又はメチル基を示し、Xは水素、 塩素、臭素、ヨウ素、炭素数1~4のアルキル基、メト

キシ基、シアノ基及びニトロ基からなる群から選ばれる 一つを示し、a, b, cはそれぞれ2~12の整数を示 す。)

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される化合物(1)および下記の一般式(2)で表される化合物(1

1

**I)を含有する光硬化型液晶性組成物の薄層からなり、\*** 

\* 前記組成物が液晶状態において形成するネマチック配向 を、薄層への光照射によって固定化した液晶フィルム。 【化1】

$$CH_{2}C - CO - \left(CH_{2}\right)_{a}O - \left(CH_{2}\right)_{b}O - CCH_{2}$$

$$CH_{2}C - CO - \left(CH_{2}\right)_{b}O - CCH_{2}$$

$$\begin{array}{c}
R^{3} \\
CH_{2}C - CO - \left(CH_{2}\right)_{C} - O - O - CO - C = N
\end{array}$$
(2)

(一般式(1)及び(2)において、 $R^1$ ,  $R^2$ 及び $R^3$ はそれぞれ独立に水素又はメチル基を示し、Xは水素、塩素、臭素、ヨウ素、炭素数  $1\sim 4$  のアルキル基、メトキシ基、シアノ基及びニトロ基からなる群から選ばれる一つを示し、a, b, c はそれぞれ  $2\sim 1$  2 の整数を示す。)

【請求項2】配向膜を持たない支持基板上に、前記の光硬化型液晶性組成物の溶液を塗布して塗膜を形成させ、その塗膜を乾燥して溶媒を除去した後、塗膜に光照射を行う液晶フィルムの製造法。

【請求項3】支持基板がトリアセチルセルロースフィルム、または表面鹸化処理もしくは表面コロナ放電処理が施されたトリアセチルセルロースフィルムである請求項2記載の液晶フィルム製造法。

【請求項4】薄層における液晶分子の配向状態が、ネマチックハイブリッド配向である請求項1記載の液晶フィルム。

【請求項5】請求項1記載の液晶フィルムから構成され 30 る光学補償素子。

【請求項6】請求項1記載の液晶フィルムと偏光板との組合せからなる楕円偏光板。

【請求項7】請求項5記載の光学補償素子を備えた液晶表示装置。

【請求項8】請求項5記載の光学補償素子と、光学的に 負の異方性を示す光学部材とを備えた液晶表示装置。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、光硬化型液晶性組 40 成物を用いた液晶フィルム、前記フィルムの製造方法、前記液晶フィルムからなる光学補償素子および光学補償素子を備えた液晶表示装置に関する。

#### [0002]

【従来の技術】光硬化型液晶性化合物は、ポリマーネッ

トワーク液晶を用いた光拡散型ディスプレイ、ポリマー 安定化強誘電性液晶ディスプレイなどの能動素子、光重 合誘発型液晶相分離フィルム、あるいは光硬化により耐 久性を高めた各種光学補償フィルムなどへの応用が近年 報告され、その需要は高まり、またその光学的な性質や 物性にも注目されている (J.L. Fergason et. al., SID D ig. Tech. Paper, 16, 68(1985), P. S. Drzaic, J. Appl. Ph ys., 60, 2142(1986), T. Fujisawa et.al., 1989Japan Display, 690(1989)など)。光硬化型液晶性化合物は、 室温付近の低温域における流動性の高さを有しながら配 向後に光照射等により固定化した後には比較的強靱な膜 が得られること等から、所望の配向構造を実現しやす く、さらにはフィルム品質としても良好なものが得られ る可能性が極めて高い。しかしながら、これまでの光硬 化型液晶性化合物は、液晶成分のコストや合成の難易度 の点で多くの課題を残しており、このことが光硬化型液 晶性化合物を用いた光学補償フィルムが量産化、市場拡 大をする上で大きな障害になっている。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】上記課題を解決すべく 鋭意検討を行った結果、低コストで合成容易な2種類の 化合物を必須の成分とする光硬化型液晶性組成物を用い ることにより、光学補償素子として好適な液晶フィルム を見出し遂に発明を完成した。

#### [0004]

【課題を解決するための手段】すなわち本発明の第1は、下記の一般式(1)で表される化合物(I)と、一般式(2)で表される化合物(II)を含有する光硬化型液晶性組成物の薄層からなり、前記組成物が液晶状態において形成するネマチック配向を、薄層への光照射によって固定化した液晶フィルムに関する。

#### 【化2】

$$CH_2C - CO - \left(CH_2\right)_{c} O - \left(CH_2\right)$$

 $(-般式(1) 及び(2) において、<math>R^1, R^2 及び R^3$ はそれぞれ独立に水素又はメチル基を示し、Xは水素、 塩素、臭素、ヨウ素、炭素数1~4のアルキル基、メト キシ基、シアノ基及びニトロ基からなる群から選ばれる 一つを示し、a, b, c はそれぞれ  $2 \sim 1$  2 の整数を示

本発明の第2は、配向膜を持たない支持基板上に、前記 光硬化型液晶性組成物の溶液を塗布する工程と、その塗 膜を乾燥する工程と、乾燥塗膜を光照射で硬化させる工 程を含む液晶フィルムの製造法に関する。本発明の第3 は、塗膜の支持基板にトリアセチルセルロースフィル ム、または表面鹸化処理もしくは表面コロナ放電処理が 施されたトリアセチルセルロースフィルムを用いること を特徴とする液晶フィルムの製造法に関する。また本発 明の第4は、前記配向状態が、ネマチックハイブリッド 配向であることを特徴とする前記液晶フィルムに関す る。また本発明の第5は、前記液晶フィルムで構成され ることを特徴とする光学補償素子に関する。また本発明 の第6は、前記液晶フィルムと偏光板との組合せからな る楕円偏光板に関する。また本発明の第7は、前記液晶 フィルムを備えた液晶表示装置に関する。さらに本発明 の第8は、前記液晶フィルムと光学的に負の異方性を示 す光学部材とを備えた液晶表示装置に関する。

#### [0005]

【発明の実施の形態】以下、本発明についてさらに詳し く説明する。本発明で使用される化合物(I)を示すー 般式(1)において、(メタ)アクリロイロキシ基と芳 香環とのスペーサーとなるアルキル鎖長a及びbは、2 ~12、好ましくは4~10、さらに好ましくは6~9 である。a及びbが0である場合、すなわち、(メタ) アクリロイロキシ基と芳香環が直接結合している化合物 や、a及びbが1である化合物は、加水分解を受けやす いく、安定性に欠けるばかりか、化合物自体の結晶性が 高くなる恐れがある。またa及びbが13を越える化合 物は、アイソトロピック転移温度(TI)が低下する恐 れがある。いずれにせよ上記範囲から外れると、化合物 (1)の液晶性を示す温度範囲が狭くなり望ましくな い。また、上記一般式(1)におけるXは、水素、塩 素、臭素、ヨウ素、炭素数1~4のアルキル基、メトキ シ基、シアノ基、ニトロ基のいずれであっても差し支え ないが、塩素又はメチル基であることが好ましい。一

単独では通常液晶性を示さないが、これを化合物(1) 10 に添加して組成物とした場合には、組成物全体として液 晶性を示す。化合物(I)との相溶性を考慮すると、化 合物(II)のアルキル鎖長cは、2~12、好ましく は $4\sim10$ 、さらに好ましくは $6\sim9$ である。一般式 (1)及び一般式(2)におけるR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、 それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表すが、なか でも液晶相を示す温度範囲の広さから $R^1$ ,  $R^2$ 及び $R^3$ 

は、共に水素原子であることが望ましい。 【0006】化合物(1)の合成方法は特に限定される ものではない。例えば、Xがメチル基である化合物 (1)は、1当量のメチルヒドロキノンと2当量の4-(m-(メタ)アクリロイロキシアルコキシ)安息香酸 とのエステル化反応により合成することができる。エス テル化反応としては、上記安息香酸を酸クロリドやスル ホン酸無水物などで活性化し、これとメチルヒドロキノ ンとを反応させる方法等が挙げられる。また、ジシクロ **ヘキシルカルボジイミド(DCC)等の縮合剤を用いて** 直接カルボン酸単位とメチルヒドロキノンの反応を行っ ても良い。これ以外の方法としては、1当量のメチルヒ ドロキノンと2当量の4-(m-ベンジルオキシアルコ キシ) 安息香酸とのエステル化反応をまず行い、次に水 素添加反応等により脱ベンジル化した後、分子末端をア クリロイル化する方法等が例示できる。この場合、メチ ルヒドロキノンと4ー(m-ベンジルオキシアルコキ シ)安息香酸とのエステル化反応を行うに際しては、メ チルヒドロキノンをジアセテートに導入した後、上記の 安息香酸と溶融状態で反応させて直接エステル体を得る ことも可能である。同様にして、一般式(1)のXがメ チル基でない化合物(I)も、対応する置換基を有する ヒドロキノンをメチルヒドロキノンの代わりに用いて上 と同様の反応を行うことにより得ることができる。化合 物(|||)の合成方法にも特別な限定はない。例えば、 1 当量の 4 - シアノフェノールと 1 当量の 4 - (n-(メタ) アクリロイロキシアルコキシ) 安息香酸とのエ ステル化反応により合成することができる。エステル化 反応の方法としては、化合物(1)の場合と同様に、上 記安息香酸を酸クロリドやスルホン酸無水物などで活性 化し、これと4-シアノフェノールとを反応させる方法 等が挙げられる。またはDСС等の縮合剤を用いて直接 カルボン酸単位と4-シアノフェノールの反応を行って 方、一般式(2)で表わされる化合物(11)は、それ 50 も良い。上記の如くして合成した化合物(1)及び化合

物(11)には、適宜精製処理を施すことが望ましい が、その精製処理にも特別な制限はなく、公知の手法が 採用可能である。

【0007】本発明に係る硬化型液晶性組成物は、前記 の化合物(1)及び化合物(11)を必須成分として含 有する。この液晶性組成物における化合物(1)及び化 合物(II)の組成比(重量比)は、製造せんとする液 晶フィルムの特性や、化合物(I)及び化合物(II) の種類、例えば、一般式(1)及び一般式(2)におけ るアルキル鎖長(a, b, c)の如何によって最適値が 異なるので一概には言えないが、通常は化合物(1): 化合物(II)=99:1~50:50、好ましくは9 5:5~60:40、さらに好ましくは90:10~6 5:35、最も好ましくは85:15~70:30の範 囲である。組成比が99を越える場合は、化合物(Ⅰ) に起因する結晶性の強さによりフィルムを液晶状態で固 定化することが困難となる恐れがある。また、組成比が 1未満の場合、つまり、化合物(1)の量が化合物

(1)と化合物(11)の合計量の50重量%未満であ る場合には、組成物としてのアイソトロピック転移温度 20 (TI) が低下し、液晶状態を保持できる温度範囲が極 端に狭くなる恐れがあるため、例えば、プロセスマージ ンが無くなるといった問題が生じる可能性がある。本発 明の光硬化型液晶性組成物においては、一般式(1)お よび一般式(2)中のアルキル鎖長(a, b, c)の異 なる複数の化合物(1)及び/又は化合物(11)を使 用することができる。この場合でも、化合物(1)及び 化合物(II)の組成比(重量比)は、上記したところ と同様である。

【0008】本発明の光硬化型液晶性組成物には、本発 30 明の効果を損なわない範囲において化合物(Ⅰ)、化合 物(II)以外の液晶性化合物及び/又は非液晶性化合 物を適宜配合することもできる。これら化合物の配合量 は、本発明の光硬化型液晶性組成物に含まれる化合物 (1)および化合物(11)の構造や両者の組成比などによ って変動するので一概には規定できないが、通常は40 重量%以下、好ましくは30重量%以下、より好ましく は20重量%以下である。この配合量が40重量%を越 える場合は、組成物の液晶性が損なわれたり、液晶層の 層分離が起こる恐れがある。配合可能な化合物として は、例えば、多価アルコールと一塩基酸又は多塩基酸と のポリエステルプレポリマーに(メタ)アクリル酸を反 応して得られるポリエステル(メタ)アクリレート;ポ リオール基と2個のイソシアネート基を持つ化合物を反 応させた後、(メタ)アクリル酸を反応させて得られる ポリウレタン(メタ)アクリレート;ビスフェノールA 型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノ ボラック型エポキシ樹脂、ポリカルボン酸ポリグリシジ ルエステル、ポリオールポリグリシジルエーテル、脂肪 酸又は脂環式エポキシ樹脂、アミンエポキシ樹脂、トリ

フェノールメタン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシベンゼ

ン型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂と、(メタ)アクリ ル酸を反応して得られるエポキシ(メタ)アクリレート 等の光重合性化合物や組成物、またアクリル基やメタク リル基を有する光重合性の液晶性化合物や液晶性組成物 等が挙げられる。また、本発明の光硬化型液晶性組成物 には、必要に応じて、光反応開始剤を適宜添加すること ができる。光反応開始剤の添加量は、光硬化型液晶性組 成物に対し、通常 0. 01~20重量%、好ましくは 0.1~10重量%、さらに好ましくは0.5~5重量 %の範囲で選ばれる。光反応開始剤は特に限定されるも のではないが、一般的には、ベンジル (別名:ビベンゾ イル)、ベンゾイルエーテル、ベンゾインイソブチルエ ーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾフェ ノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチ ル、4ーベンゾイルー4´ーメチルジフェニルサルファ イド、ベンジルメチルケタール、ジメチルアミノメチル ベンゾエート、2-n-ブトキシエチル-4-ジメチル アミノベンゾエート、p-ジメチルアミノ安息香酸イソ アミル、3,3´ージメチルー4ーメトキシベンゾフェ ノン、メチロベンゾイルフォーメート、2-メチル-1 - (4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノ プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミ ノー1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ -2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシク ロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシー2-メチ ルー1ーフェニルプロパンー1ーオン、1ー(4ーイソ プロピルフェニル) -2-ヒドロキシ-2-メチルプロ パン-1-オン、2-クロロチオキサントン、2、4-ジエチルチオキサントン2, 4-ジイソプロピルチオキ サントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、イソプロ ピルチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオ キサントン等の1種または2種以上が使用される。念の ため付言すれば、本発明の光硬化型液晶性組成物を構成 する化合物(I)と化合物(II)の種類ないしは組成 比などによっては、光反応開始剤を全く用いずに、EB (電子ビーム) を照射することにより硬化させることも できる。本発明の光硬化型液晶性組成物には、本発明の 効果を損なわない範囲で増感剤を添加することも可能で ある。

【0009】本発明の液晶フィルムは、上記した光硬化 型液晶性組成物を支持基板上に塗布して塗膜を形成さ せ、その塗膜中の組成物が液晶状態で形成するネマチッ ク配向を、塗膜への光照射で固定化する方法により調製 することができる。支持基板には、その表面に液晶性組 成物の塗膜が形成できるものがいずれも使用可能であっ て、例えば、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミ ド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケト ン、ポリエーテルケトン、ポリケトンサルファイド、ポ

リエーテルスルフォン、ポリスルフォン、ポリフェニレ ンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリエチ レンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポ リエチレンナフタレート、ポリアセタール、ポリカーボ ネート、ポリアリレート、アクリル樹脂、ポリビニルア ルコール、ポリプロピレン、セルロース、トリアセチル セルロースおよびその部分鹸化物、エポキシ樹脂、フェ ノール樹脂などのプラスチックフィルムが使用できる。 これらのプラスチックフィルムは、一軸延伸フィルムで あって良く、また二軸延伸フィルムであっても差し支え ない。また、これらのプラスチックフィルムは、親水化 処理や疎水化処理などの表面処理を施したものであって もよい。プラスチックフィルムは積層フィルムであって もよい。プラスチックフィルムに代えて、表面にスリッ ト状の溝をつけたアルミニウム、鉄、銅などの金属基板 や、表面をスリット状にエッチング加工したアルカリガ ラス、ホウ珪酸ガラス、フリントガラスなどのガラス基 板等を用いることもできる。支持基板には、塗膜形成に 先立って、通常ラビング処理が施されるが、そのラビン グ処理は支持基板に直接施されていても良く、また、支 持基板上に予め配向膜を設け、その配向膜にラビング処 理を施しても良い。配向膜としては、例えば、ポリイミ ド、ポリアミド、ポリビニルアルコール等が例示でき る。ラビング処理には任意の方法が採用できるが、通常 はレーヨン、綿、ポリアミド等の素材からなるラビング 布を金属ロール等に捲き付け、支持基板または配向膜に 接した状態でロールを回転、移動させる方法、ロールを 固定したまま支持基板側を移動させる方法等が採用され る。また支持基板の種類によっては、その表面に酸化珪 素を斜め蒸着して配向能を付与することもできる。

【0010】本発明の液晶フィルムの製造には、支持基 板にトリアセチルセルロースフィルムを使用することが 特に望ましい。トリアセチルセルロースフィルムは、配 向膜なしでも適度な配向能を有し、しかも光学的に十分 な透明性と等方性を備えていることから、当該フィルム 上で得られる液晶フィルムは、その支持基板を含めた状 態で各種光学用途に用いることができるからである。ト リアセチルセルロースフィルムは、セルロースを、例え ば、無水酢酸にて酢化して得られるトリアセチルセルロ ースから製造することができる。ここでいうトリアセチ ルセルロースとは、酢化度が40%以上のアセチルセル ロースを指し、酢化度とは、セルロースの持つ水酸基が 酢酸基に置換された割合を意味する。トリアセチルセル ロースを塩化メチレンなどの有機溶剤に溶かして溶液と し、これを、例えば、金属板などの上に塗布した後、溶 媒を除去することによってトリアセチルセルロースフィ ルムを得ることができる。このフィルムは、必要に応じ て可塑剤や安定剤などを含むことができる。可塑剤とし ては、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレエ ートなどのフタル酸エステル類、トリフェニルホスフェ 50

ート、トリアセチンなどが挙げられる。また、トリアセ チルセルロースフィルムには、必要に応じてさらに延伸 処理を施すこともできる。フィルムの厚さには特別な限 定はないが、通常、 $1 \mu m \sim 2 m m$ 、好ましくは $5 \sim 5$  $00\mu m$ 、さらに好ましくは $10\sim200\mu m$ の範囲が 選ばれる。トリアセチルセルロースフィルムは、これを そのまま支持基板として用いることができるが、必要に 応じて、このフィルムには鹸化処理、コロナ放電処理、 UV-オゾン処理等の表面処理が施される。 鹸化処理 は、アルカリ水溶液中にトリアセチルセルロースフィル ムを浸積させることにより行うことができる。アルカリ 水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリ ウム水溶液等が通常用いられ、アルカリ濃度は通常 0. 01~10規定、好ましくは0.1~5規定、さらに好 ましくは0.5~3規定である。またアルカリ水溶液の 温度は、通常0~90度、好ましくは20~70度、さ らに好ましくは25~60度である。浸積時間について は、通常5秒~24時間、好ましくは10秒~2時間、 さらに好ましくは20秒~30分である。アルカリ水溶 液に浸積した後、必要に応じて洗浄・乾燥工程を加え る。洗浄には、純水や希塩酸水、希硫酸水、リン酸緩衝 溶液などが用いられる。洗浄は、洗浄槽やシャワー等の 設備により行われ、その後、温風乾燥機等の乾燥工程に 供することにより表面が鹸化されたトリアセチルセルロ ースフィルムを得ることができる。

【0011】本発明に係る光硬化型液晶組成物の塗膜形 成は、当該組成物を適当な溶媒に溶かし、その溶液を使 用する。溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、 キシレン、nーブチルベンゼン、ジエチルベンゼン、テ トラリン等の炭化水素類、メトキシベンゼン、1、2-ジメトキシベンゼン、ジエチレングリコールジメチルエ ーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケト ン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン等のケトン類、酢酸エチル、エチレ ングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレ ングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレ ングリコールモノエチルエーテルアセテート、 y ーブチ ロラクトン等のエステル類、2-ピロリドン、N-メチ ルー2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチル アセトアミド等のアミド系溶剤、クロロホルム、ジクロ ロメタン、四塩化炭素、ジクロロエタン、テトラクロロ エタン、トリトリクロロエチレン、テトラクロロエチレ ン、クロロベンゼン、オルソジクロロベンゼン等のハロ ゲン系溶剤、tープチルアルコール、ジアセトンアルコ ール、グリセリン、モノアセチン、エチレングリコー ル、トリエチレングリコール、ヘキシレングリコール、 エチレングリコールモノメチルエーテル、エチルセルソ ルブ、ブチルセルソルブ等のアルコール類、フェノー ル、パラクロロフェノール等のフェノール類などが使用 できる。単独溶媒としては、nープチルベンゼン、ジエ

チルベンゼン等の炭化水素類、あるいはプロピレングリ コールモノエチルエーテルアセテート等のグリコールモ ノエーテルアセテート系溶剤が好適であり、混合溶媒と しては、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエ ーテル類、シクロヘキサノン、2.4-ペンタンジオン 等のケトン類と、プロピレングリコール、ヘキシレング リコール等のグリコール類との混合系が好適である。な お、溶媒の選定にあたっては、支持基板の耐溶剤性も考 慮しなければならない。例えば、トリアセチルセルロー スフィルムなどのように耐溶剤性に乏しいフィルムを支 持基板とした場合には、溶媒の浸食性等を考慮する必要 がある。先に例示した溶媒は、トリアセチルセルロース フィルムなどのように耐溶剤性に乏しい基板を用いた場 合にも好適に用いることができる。塗布溶液の濃度は、 光硬化型液晶性組成物の溶解性や最終的に目的とする液 晶フィルムの膜厚に依存するため一概には言えないが、 通常1~60重量%、好ましくは3~40重量%の範囲 である。また塗布溶液には、塗布を容易にするために界 面活性剤等を本発明の効果を損なわない範囲で適宜加え ても良い。界面活性剤としては、例えば、イミダゾリ ン、第四級アンモニウム塩、アルキルアミンオキサイ ド、ポリアミン誘導体等の陽イオン系界面活性剤、ポリ オキシエチレンーポリオキシプロピレン縮合物、第一級 あるいは第二級アルコールエトキシレート、アルキルフ ェノールエトキシレート、ポリエチレングリコール及び そのエステル、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸 アンモニウム、ラウリル硫酸アミン類、アルキル置換芳 香族スルホン酸塩、アルキルリン酸塩、脂肪族あるいは 芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物等の陰イオン系界面 活性剤、ラウリルアミドプロピルベタイン、ラウリルア ミノ酢酸ベタイン等の両性系界面活性剤、ポリエチレン グリコール脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンアル キルアミン等の非イオン系界面活性剤、パーフルオロア ルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸 塩、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パ ーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩、パーフ ルオロアルキル基及び親水性基含有オリゴマー、パーフ ルオロアルキル基及び親油基含有オリゴマー、パーフル オロアルキル基含有ウレタン等のフッ素系界面活性剤な どが挙げられる。上記界面活性剤の添加量は、界面活性 剤の種類、光硬化型液晶性組成物の組成比、化合物

(1) 及び化合物(11)の種類、溶媒の種類、支持基 板の種類等により異なるため一概にはいえないが、光硬 化型液晶性組成物の重量に対する比率にして、通常10 ppm~10%、好ましくは100ppm~5%、さら に好ましくは0.1%~1%の範囲である。光硬化型液 晶性組成物の溶液を支持基板上に塗布するに際しては、 例えば、スピンコート法、ロールコート法、プリント 法、浸漬引き上げ法、カーテンコート法(ダイコート法)

燥除去し、支持基板上に膜厚の均一な光硬化型液晶性組 成物の塗膜層を形成させる。溶媒除去条件は特に限定さ れず、溶媒がおおむね除去でき、塗膜層が流動したり流 れ落ちたりさえしなければよい。通常、室温での風乾、 ホットプレートでの乾燥、乾燥炉での乾燥、温風や熱風 の吹き付けなどを利用して溶媒を除去することができ る。この乾燥工程は、支持基板上に均一に形成された液 晶性組成物の塗膜層から、溶媒を除去することを目的と するが、光硬化型液晶性組成物の組成比、化合物(1) 及び化合物(11)の種類等によっては、塗膜を乾燥す る過程で、塗膜中の組成物がサーモトロピックに、ある いはライオトロピックに、ネマチック配向を完了してい ることがある。従って、乾燥工程を経た塗膜は、後述す る熱処理工程を経由することなく、硬化工程に供するこ とができる。しかし、塗膜中の液晶分子の配向をより均 一化させる目的で、乾燥工程を経た塗膜には熱処理を施 し、その後に光硬化処理を施すことが好ましい。

【0012】熱処理は、通常、塗膜を形成している光硬 化型液晶性組成物の液晶転移点以上で行われる。熱処理 方法の一例は、前記組成物がネマチック液晶相を呈する 温度まで塗膜を加温して塗膜中の組成物にネマチック配 向を形成させる方法である。他の一例は、組成物がネマ チック液晶相を呈する温度範囲よりもさらに高温の温度 域まで、塗膜を加温して組成物を等方性液体状態とし、 しかる後、ネマチック液晶相を呈する温度範囲にまで塗 膜温度を下げる方法である。また別法として、組成物が ネマチック液晶相を呈する温度範囲内で、塗膜の温度を 変化させることによって、さらに詳しくは、上記温度範 囲の高温域まで塗膜を加温することにより、塗膜中のに ネマチック配向を概ね完成させ、次いで温度を下げるこ とによって配向の秩序度を向上させる方法も採用するこ とができる。熱処理温度及び熱処理時間は、光硬化型液 晶組成物の組成比、化合物(I)及び化合物(II)の 種類等により異なるため一概には言えないが、上記した いずれの熱処理方法を採用する場合でも、熱処理温度は 通常40~220℃、好ましくは50~180℃、さら に好ましくは60~160℃の範囲で適宜選択され、熱 処理時間は通常5秒~2時間、好ましくは10秒~40 分、さらに好ましくは20秒~20分の範囲で選ばれ る。5秒より短い場合、光硬化型液晶組成物層の温度が 所定温度まで上昇せずに配向不十分となる恐れがある。 また2時間より長い場合には、生産性が低下するので望 ましくない。

【0013】塗膜中に形成された光硬化型液晶性組成物 のネマチック配向状態は、光照射によって塗膜を光硬化 させることで固定化される。光照射に用いられる光の波 長は特に限定されず、電子線、紫外線、可視光線、赤外 線(熱線)等から適宜選択される。通常、紫外線または 可視光線で、波長150~500nm、好ましくは25 等がいずれも採用可能である。溶液の塗布後は溶媒を乾 50 0~450nm、さらに好ましくは300~400nm

の照射光が好適に用いられる。光源としては、低圧水銀 ランプ(殺菌ランプ、蛍光ケミカルランプ、ブラックラ イト)、高圧放電ランプ(高圧水銀ランプ、メタルハラ イドランプ)、ショートアーク放電ランプ(超高圧水銀 ランプ、キセノンランプ、水銀キセノンランプ)などが 挙げられる。なかでもメタルハライドランプやキセノン ランプ、高圧水銀ランプ灯からの紫外線や可視光線が最 も一般的であり、本発明にも好適に用いることができ る。なお前記光源と光硬化型液晶性組成物の塗膜層との 間にフィルター等を設置して特定の波長領域を露遮する ことにより、照射光源の波長領域を選択して光硬化をお こなってもよい。光源から照射する光の量は、光硬化型 液晶性組成物の組成比、化合物(1)及び化合物(1 1)の種類、また光反応開始剤の添加量等によって適宜 選択されるので一概には言えないが、通常2~5000  $mJ/cm^2$ 、好ましくは $10\sim3000mJ/cm^2$ 、 さらに好ましくは100~200m J/c m2の範囲 である。また光照射時の温度条件は、光硬化型液晶性組 成物の液晶相挙動や流動性、硬化性などに強く影響され るため一概には言えないが、通常0~200℃、好まし くは20~180℃、さらに好ましくは25~160℃ の範囲である。但し、室温付近の低温領域にスメクチッ ク液晶相や結晶相などの高次相を持ち、それより高温側 の温度領域にネマチック液晶相領域を有するような液晶 性組成物のネマチック配向状態を固定化する場合には、 高次相ーネマチック液晶相の相転移点以上の温度で光照 射を行わなければならない場合がある。また、光照射に 供する塗膜中の液晶性組成物が既にネマチック配向を形 成し、しかも当該配向が過冷却によって固定化されてい る場合がある。このような状態では、液晶相がガラス化 され流動性に乏しくなり、硬化速度が遅くなることも起 こりうるが、上記温度条件を高温側に設定して光照射す ることにより、すなわち光硬化型液晶性組成物に熱を加 え、再度液晶に流動性を持たせ後に光照射を行うといっ た方法等を採用することにより短時間で効率よく光硬化 を進行させることができる。さらに光照射は一定の温度 条件下で行う必然性はない。例えば、加熱下で光照射を おこなった後、冷却し、再度光照射を行うこともでき る。このように異なる温度条件下において数回に分けて 光照射をおこなう方法等を採用することによって、光反 応の反応率をさらに向上させることができる。光照射雰 囲気は、光硬化型液晶性組成物の硬化性、光反応開始剤 の種類、照射光の強度、光照射温度等の様々な要因によ り一概に言えないが、光硬化型液晶性組成物の硬化阻 害、配向破壊、着色、またオゾン発生等が起こる可能性 がある場合には、例えば、窒素ガス雰囲気下で光照射を 行うことが望ましい。また、塗膜を適当なカバーフィル ムで覆って光照射を行うこともできる。カバーフィルム としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィル ム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリフェニレ 50 ンサルファイドフィルム、ポリアリレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリアロピレンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリアミドフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリアミドフィルム、ポリエチレン一酢酸ビニル共押し出しフィルム等が使用可能である。光照射によって塗膜を硬化させた後は、必要に応じて、加温下にエージング処理を行うことができる。このエージング処理によって、液晶性組成物の光硬化反応を完遂させることができる。【0014】上に例示した方法で製造することができる

本発明の液晶フィルムは、光学的に正の複屈折性を有し ていることから、様々な光学分野で利用することがで き、中でも、ハイブリッドネマチック配向が固定されて いる本発明の液晶フィルムは、ツイステッドネマチック 型液晶表示装置(以下、TN-LCDという。)の視野 角補償素子として使用することができ、また、各種LC Dに配置される偏光板に、前記フィルムを組み合わせる ことで楕円偏光板として好適に使用することができる。 ここで、ネマチックハイブリッド配向とは、ネマチック 配向した液晶分子のダイレクターの方向とフィルムの一 方の面との成す角度が、フィルムの厚さ方向に連続的に 異なる配向形態をいう。従って、ネマチックハイブリッ ド配向を固定化した液晶フィルムは、フィルム全体とし て光軸を持たず、また、液晶分子の配向処理法としてラ ビング法を採用している場合には、液晶分子ダイレクタ ーのフィルム面内への投影軸(以下、配向軸という。) は、基本的にラビングした方向(以下、ラビング軸とい う。) に一致する。ネマチックハイブリッド配向を固定 化した液晶フィルムを視野角改良用光学補償素子として 用いる場合、フィルム作成時に使用した支持基板が、光 学的に実質上透明であり、しかも等方であれば、支持基 板と共に上記の光学補償素子として用いることができ る。しかし、支持基板付きでは光学補償素子として相応 しくない場合には、液晶フィルムを光学的に実質上透明 で等方なフィルムに転写して使用する。転写方法として は、光学グレードの接着剤を媒介にして、光学的に実質 上透明で等方なフィルムを液晶フィルムにラミネート し、接着剤が硬化してからフィルム調製に用いて支持基 板を剥離する方法が通常採用される。転写用フィルムに は、例えば、フジタック(富士写真フィルム製)、コニ カタック(コニカ製)などのトリアセチルセルロースフ イルム、TPXフィルム(三菱化成製)、アートンフィ ルム(日本合成ゴム製)、ゼオネックスフィルム(日本 ゼオン製)、アクリプレンフィルム(三菱レーヨン製) 等が使用できる。また同様の操作により液晶フィルムを ガラス基板などに転写することもできる。液晶フィルム 製造の際の支持基板として、トリアセチルセルロースフ ィルム等のように実質上透明かつ等方なフィルムまたは 支持基板を用いた場合には、上記のような転写操作は必

ずしも必要ではない。しかし、光学補償素子に要求される光学特性や素子の信頼性を考慮して適宜転写操作を行うことが推奨される。本発明の液晶フィルムを視野角改良用光学補償素子に使用する場合には、表面保護、強度増加、環境信頼性向上などを目的として、透明プラスチックフィルムなどの保護層を、液晶フィルム表面に設けることもでき、その保護層としては例えば、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリエーテルスルフォン、ポリスルフォン、ポリアリレート、ポリイミド、アモルファスポリオレフィン、トリアセチルセルロースなどのプラスチック基板又はフィルムが使用でき、これを液晶フィルムに積層させるに当っては、光学グレードの接着剤が使用される。

【0015】ネマチックハイブリッド配向を固定化した 液晶フィルムを、視野角改良用光学補償素子として用い る際には、その液晶フィルムは、下記の3つの光学パラ メーター、具体的には、見かけのリターデーション値、 ダイレクターの角度範囲及び平均チルト角を兼備してい ることが望ましい。

#### 見かけのリターデーション値

ネマチックハイブリッド配向を固定化した液晶フィルムにおいては、ダイレクターに平行な方向の屈折率(以下、n。という。)と、垂直な方向の屈折率(以下、n。という。)が異なっており、n。からn。を引いた値を見かけの複屈折率とした場合、見かけのリターデーション値は、見かけの複屈折率と絶対膜厚との積で与えられる。視野角改良用光学補償素子として使用する本発明の液晶フィルムは、フィルム法線方向から見た場合の見かけのリターデーション値が、550nmの単色光に対して、通常 $5\sim500nm$ 、好ましくは $10\sim300nm$  30の範囲、さらに好ましくは $15\sim150nm$ にある。見かけのリターデーション値が5nm未満の時は、十分な視野角改良効果が得られない恐れがあり、500nmを越える場合は、斜めから見たときに液晶ディスプレーに不必要な色付きが生じる恐れがある。

#### ダイレクターの角度範囲

光学補償素子に使用される液晶フィルムの膜厚方向におけるダイレクターの角度範囲は、フィルム界面における液晶分子ダイレクターと該ダイレクターのフィルム界面への投影成分がなす鋭角側の角度が、フィルムの一方の面において通常 60~90度、好ましくは 80~90度の角度の範囲にあり、他方の面において通常 0~50度、好ましくは 0~30度の範囲にあることが視野角改良効果の点から望ましい。

#### 平均チルト角

平均チルト角とは、液晶分子ダイレクターと該ダイレクターの基板平面への投影成分との成す角度の膜厚方向での平均値を意味する。視野角改良用光学補償素子に用いる液晶フィルムの平均チルト角は、通常10~60度、好ましくは20~50度の範囲にある。平均チルト角が 50

10度より小さい場合または60度より大きい場合には、一定の視野角改良効果を得ることはできるものの、十分な視野角改良効果を得ることができない恐れがある。

【0016】次に上記した光学パラメーターの制御方法について説明するが、視野角改良用光学補償素子に求められる各パラメーターの最適値は、補償すべき能動素子の種類やその能動素子の光学パラメーターに強く依存するため、一概には規定できない。従って、ここではTN-LCD用の光学補償素子として用いる場合について説明する。

### 見かけのリターデーション値の制御

見かけのリターデーション値は、前述の如く見かけの複屈折率と絶対膜厚との積で与えられる。この見かけの複屈折率は、液晶分子がチルトしている関係で、その平均チルト角に依存するために、見かけのリターデーション値は絶対膜厚を変化させた場合に必ずしも絶対膜厚とは比例関係にならない。すなわち、絶対膜厚の変化により平均チルト角も同時に変化する。しかしながら、以下に説明する平均チルト角の制御方法によって、ある範囲内においては平均チルト角をほぼ一定に保ったまま絶対膜厚を変化させることができる。この場合、見かけのリターデーション値は絶対膜厚におおむね比例すると考えて良く、この範囲内においては絶対膜厚を制御することで前記リターデーション値を制御することができる。

#### 平均チルト角の制御

次いで液晶フィルムの膜厚方向における角度制御(平均 チルト角の制御)について説明する。本発明の液晶フィ ルムはネマチックハイブリッド配向を形成しており、フ ィルム界面近傍における正の一軸性液晶分子のダイレク ターとフィルム平面との成す角度の絶対値が、該フィル ムの上面または下面の一方においては、0~50度、ま た当該面の反対面では60~90度の範囲である。この 条件において平均チルト角を所望の角度に制御する方法 の一つは、本発明の液晶フィルムの材料に用いた光硬化 型液晶性組成物における化合物(I)と化合物(II) の組成比を調整する方法である。また、当該液晶性組成 物に、化合物(1)及び化合物(11)以外の成分を添 加することでも、平均チルト角を制御することができ る。さらに、液晶フィルムの平均チルト角は、支持基板 上に塗布する液晶性組成物溶液の調製に使用した溶剤の 種類や溶質濃度、界面活性剤の種類や添加量、支持基板 あるいは配向膜の種類やラビング条件、乾燥条件、熱処 理条件、さらに配向後の光硬化工程での照射雰囲気や照 射時温度等、液晶フィルム製造プロセスのほとんど全て の条件が多少なりとも依存している。従って、光硬化型 液晶性組成物の最適化と共に、前記製造プロセスの諸条 件を適宜選択することにより、平均チルト角を所望の角 度に制御することができる。

【0017】進んで、本発明の液晶フィルムからなる視

野角改良用光学補償素子を、TN-LCDに配置する際 の諸条件について説明する。 TN-LCDを駆動方式で 分類すると、単純マトリクス方式と、能動素子を電極と して用いるアクティブマトリクス方式とに分類され、後 者はされらにTFT(Thin Film Trasi stor)電極を能動素子に用いるものと、MIM(Me tal Insulator Metal)電極又はT FD(ThinFilm Diode)電極を能動素子 に用いるものとに細分化できる。本発明の光学補償素子 は、いずれの駆動方式のTN-LCDに対しても顕著な 視野角改良効果を発現することができる。尚、公知技術 であるハーフトーングレースケール方式(画素分割方 式)やドメイン分割方式は、LCDの視野角改良を液晶 セル側から行うという試みで考えられたものであるが、 このような視野角がある程度改良されたLCDに対して も、本発明の光学補償素子は有効であって、更なる視野 角改良効果を発現する。また、TN-LCDを表示モー ドで分類すると、ノーマリーホワイトモード、すなわ ち、電場を印加しないときに白表示となるモードと、ノ ーマリーブラックモード、すなわち、電場を印加しない ときに黒表示となるモードがある。本発明の光学補償素 子は、これらのどちらのモードに対しても適用可能であ るが、ノーマリーホワイトモードのTN-LCDに対す る視野角改良効果がより顕著である。本発明の光学補償 素子は、LCDの偏光板と駆動用液晶セルとの間に配置 すればよく、光学補償素子の設置枚数は問わない。実用 的には、1枚または2枚の光学補償素子を設置すること が好ましい。より具体的な配置条件を説明するにあた り、光学補償素子の上下、前記補償素子のチルト方向お よび駆動用液晶セルのプレチルト方向をそれぞれ以下の ように定義する。まず光学補償素子の上下を、前記補償 素子を構成する液晶フィルムのフィルム界面近傍におけ る液晶分子ダイレクターとフィルム平面との成す角度に よって上下面を区別し、液晶分子ダイレクターとフィル ム平面との成す角度が鋭角側で60~90度の角度を成 している面を b 面、該角度が鋭角側で 0~50度の角度 を成している面を c 面とそれぞれ定義する。そして、前 記光学補償素子のb面から液晶フィルム層を通してc面 を見た場合、液晶分子ダイレクターとダイレクターの c 面への投影成分が成す角度が鋭角となる方向で、かつ投 影成分と平行な方向を、光学補償素子のチルト方向と定 義する。また、駆動用液晶セルのプレチルト方向は次の ように定義する。すなわち、駆動用液晶セルのセル界面 では、駆動用低分子液晶はセル界面に対して平行ではな く、ある角度もって傾いており(一般にこれをプレチル ト角と言う。)、セル界面の駆動用低分子液晶ダイレク ターと、ダイレクターの界面への投影成分とがなす角度 が鋭角である方向で、かつダイレクターの投影成分と平 行な方向を、駆動用液晶セルのプレチルト方向と定義す

る。以上の定義に基づいて光学補償素子1枚をTN-L

16

CDに配置する場合について説明する。 【0018】光学補償素子は偏光板と駆動用液晶セルの 間に配置し、セルの上面側でも下面側のどちらでもよ く、光学補償素子のチルト方向と、前記補償素子が隣接 していない駆動用液晶セル基板のプレチルト方向との成 す角度を考慮して配置する。例えば、駆動用液晶セルの 上側に光学補償素子を配置する場合、光学補償素子に隣 接する駆動用液晶セル基板とは、駆動用液晶セルの上側 基板であり、隣接しない前記基板とは駆動用液晶セルの 下側基板をそれぞれ意味する。本発明では、前記光学補 償素子のチルト方向と、前記報償素子が隣接しない駆動 用液晶セル基板のプレチルト方向とがおおよそ平行にな るように、あるいはおおよそ垂直になるように光学補償 素子を配置することが好ましい。ここで、おおよそ平行 とは、チルト方向とプレチルト方向とがなす角度が、絶 対値として0~15度又は165~180度、好ましく は0~10度又は170~180度、さらに好ましくは 0~5度又は170~180度の範囲にあることを意味 し、おおよそ垂直とは、チルト方向とプレチルト方向と がなす角度が、絶対値として75~105度、好ましく は80~100度、さらに好ましくは85~95度の範 囲にあることを意味する。チルト方向とプレチルト方向 との成す角度が15~75度および105~165度の 範囲にある場合には、十分な視野角改良効果が得られな い恐れがある。2枚の光学補償素子をTN-LCDに配 置する際には、2枚の光学補償素子は、上下一対の偏光 板に挟まれた駆動用液晶セルの上面および/または下面 に、それぞれ1枚ずつまたは2枚重ねて配置する。用い る光学補償素子2枚は、同一のパラメータを有する前記 補償素子であっても、また異なるパラメーターを有する 光学補償素子であっても構わない。2枚の光学補償素子 を駆動用液晶セルの上下にそれぞれ1枚配置する場合、 その配置条件には上記した1枚配置の条件が上下それぞ れに適用される。すなわち、それぞれの光学補償素子の チルト方向と前記補償素子が隣接していない駆動用液晶 セル基板のプレチルト方向とが、先に説明した如く、お およそ平行又はおおよそ垂直になるよう、光学補償素子 を配置することで視野角が改良されたTN-LCDを得 ることができる。また2枚の光学補償素子を重ねて駆動 用液晶セルの上側または下側のいずれか一方に配置する 場合は、液晶セルに近い側の光学補償素子の配置条件 に、上記した1枚配置の条件が適用される。すなわち、 当該光学補償素子のチルト方向と、2枚1組の補償素子 が隣接していない駆動用液晶セル基板のプレチルト方向 とは、おおよそ平行であるか、あるいはおおよそ垂直で ある。そして、2枚目の光学補償素子は、1枚目の光学 補償素子と偏光板の間に配置され、1枚目の光学補償素 子に隣接した液晶セル界面でのネマチック液晶のプレチ ルト方向と2枚目の光学補償素子のチルト方向とが、上 50 記した如く、おおよそ平行になるか、あるいはおおよそ

垂直になるよう配置される。こうすることで、視野角が改良されたTN-LCDを得ることができる。光学補償素子に使用される本発明の液晶フィルムは、これに含まれる液晶分子がネマチックハイブリッド配向を形成している関係で、光学補償素子としての機能がフィルムの上面と下面で等価ではないが、本発明の液晶フィルムを光学補償素子としてTN-LCDに配置する場合には、液晶フィルムの液晶分子ダイレクターの方向とフィルム平面と成す角度がより大きい(60~90度である)フィいるム面が偏光板に向くように、液晶フィルムを配置することによって、より顕著な視野角改良効果を得ることができる。

【0019】本発明の液晶フィルムは、それ単独でも視 野角改良用光学補償素子として優れた性能を発揮する が、これを他の光学補償部材と組み合わせて各種LCD に組み入れることにより、さらに視野角改良の改善が図 られた L C Dを得ることができる。特に本発明の液晶フ ィルムと、負の異方性を示す光学部材とを組み合わせる ことによって、より顕著な視野角改良効果を得ることが できる。ここで言う負の異方性を示す光学部材とは、層 20 状又はフィルム状の光学部材を指し、その屈折率構造 は、面内の主屈折率をnx、nyとし、厚さ方向の主屈 折率をnzとしたとき、nz<ny≦nxかつ1/nz  $\frac{1}{2} - 1 / n y^2 > 1 / n y^2 - 1 / n x^2$ の関係にあるもの を言う。本発明の液晶フィルムと組み合せて使用される 負の異方性をもつ光学部材は、その厚さを d としたと き、 $\{(nx+ny)/2-nz\}*dで示される厚み$ 方向リタデーション値△ndzが、通常20~500n m、好ましくは $40\sim300$ nmであることが望まし い。これが20nmより小さい場合は、本発明の液晶フ ィルムと組合せても視野角改良効果が十分に発現しない 恐れがある。また500nmより大きい場合は、膜厚が 厚くなり、液晶表示装置の薄型化が困難になる恐れがあ る。負の異方性を示す光学部材は、(nx-ny)\*d で示される正面リタデーション値△ndが通常40nm 以下、好ましくは20nm以下である前記光学部材であ ることが望ましい。さらに負の異方性を示す光学部材の 膜厚dは、通常10μm~500μm、好ましくは40  $\mu$ m~200 $\mu$ mである。10 $\mu$ mより薄い場合には、 前記光学補償素子と組み合わせて用いて得られる視野角 改良効果を十分に発現できない恐れがある。また500 μmより厚い場合には、信頼性や液晶表示装置への組み 込み時の取り扱い性などに問題が生じる恐れがある。負 の異方性を示す光学部材をLCDに配置する際、その配 置位置は特に限定されない。例えば、本発明の液晶フィ ルムに接着剤を介して直接貼合されていてもよいし、駆 動用液晶セルまたは偏光板と、液晶フィルムとの間に配 置してもよい。また負の異方性を示す光学部材の配置枚 数も任意であって、例えば、駆動用液晶セルの上面また は下面のうち、そのどちらか一方に複数枚配置すること 50

もできる。また、同じ側に複数枚前記光学部材を配置す る場合、先に説明した $\triangle$ ndzおよび $\triangle$ ndは、例え ば、駆動用液晶セルまたは偏光板と本発明の液晶フィル ムとの間に存在する全ての光学部材の $\triangle$ n d z 、 $\triangle$ n d の合算値として、△ndzが通常20~500nm、好 ましくは40~300nm、また△ndは通常40nm 以下、好ましくは20nm以下であることが望ましい。 なお光学的に負の異方性を示す光学部材の膜厚d、△n dz、 $\triangle nd$ 等の各パラメーターは、駆動用液晶セル、 偏光板、バックライト、プリズムシート、その他の光学 部材の種類や使用目的などによって異なり、各々の条件 に基づいて最適化すべきものであり、上記各パラメータ ーはあくまでも例示に過ぎず本発明を何ら限定するきも のではない。負の異方性を示す光学部材としては、負の 異方性を示すシート状物、プラスチックフィルムや負の 異方性を示す基板などが挙げられる。これらのフィルム や基板は、自己支持性を持つものであってもよいし、自 己支持性を持たないものであってもよい。自己支持性を 持たないものであれば何らかの手段によって自己支持性 を持つフィルムもしくは基板上に保持し、その状態で負 の異方性を示す光学部材として本発明に供することがで きる。負の異方性を示す光学部材の具体例には、例え ば、フジタック(富士写真フィルム製)、コニカタック (コニカ製)、ゼオネックス(日本ゼオン製)、ART ON(日本合成ゴム製)等の市販品フィルム、ポリスチ レンフィルム、ポリイミドフィルム、ポリエステルフィ ルム等の負の異方性を示す高分子フィルム、コレステリ ック配向を固定化した液晶フィルムやディスコチック液 晶をホメオトロピック配向させ固定化した液晶フィルム 等のように液晶を配向させて負の異方性を持たせた各種 液晶フィルム等が挙げられる。これらの中で、フジタッ クやコニカタック等のトリアセチルセルロースフィルム およびそれらフィルムに表面処理を施したフィルムは、 前述のごとく本発明の液晶フィルムを得る工程において 配向用支持基板として好ましく用いられるものである。 すなわち、液晶フィルム製造時に支持基板としてトリア セチルセルロースフィルムまたはそれらに表面処理を施 したフィルムを用いた場合、該フィルムは配向能を有す る支持基板であると同時に負の異方性を持つ光学フィル ムとしての性能も兼ねることができることから本発明で は特に好ましい態様として推奨される。

【0020】これら光学的に負の異方性を示す光学部材をLCDに配置する条件等についてさらに詳細に説明する。先ず負の異方性を示す光学部材と光学補償素子との相対的な上下関係について述べるが、前記光学部材は前述の光学補償素子を構成する液晶フィルムのb面または c面のどちらに接していてもよい。また負の異方性を示す光学部材を2枚使用して光学補償素子の両面に接するように配置してもよい。ここで本発明の液晶フィルムはネマチックハイブリッド配向を形成しているものである

20

19 ことから、前記フィルムは上下非対称である。したがっ て負の異方性を示す光学部材を前記フィルムのb面側に 配置する場合とc面側に配置する場合では、当然その光 学的な意味合いが異なり、実際にどちらに配置するかに よって視野角改良効果も異なる。また所望の光学性能を 得るために、b面側もしくはc面側のいずれか一方また は両方に複数枚の負の異方性を示す光学部材を振り分け て配置してもよい。いずれにせよ、これら負の異方性を 示す光学部材と本発明の光学補償素子との配置関係につ いては、各LCDの光学パラメーターや要求される光学 性能等を考慮して最適化すべきものである。また本発明 の液晶フィルムを製造する際、負の異方性を示す光学部 材、例えばトリアセチルセルロースフィルムまたは前記 フィルムの表面処理化物を支持基板とした場合には、通 常負の異方性を光学部材は液晶フィルムの c 面側に配置 されることになる。したがって前記光学部材を液晶フィ ルムのb面側に配置したい場合には、液晶フィルムを別 な負の異方性を示す光学部材に接着剤等を介して転写す ることが必要である。次に、負の異方性を示す光学部材 の軸配置について述べる。先にも説明したようにこの光 学部材は、面内の主屈折率をnx、nyとし、厚さ方向 の主屈折率をnzとした場合、nz<ny≦nxかつ1 / n z <sup>2</sup> – 1 / n y <sup>2</sup> > 1 / n y <sup>2</sup> – 1 / n x <sup>2</sup>の関係を有 するものである。ここで ny ≠ nx の時には、負の異方 性を示す光学部材の面内にも異方性が生じ、これを光学 補償素子の少なくとも一方の面または両面に配置するこ とによって方向性を生じる。この異方性は、 (nx-n y ) \* d で示される正面リタデーション値△n d が 0 ~ 10nmである場合、LCDの視野角特性に僅かしか影 響を与えないので軸配置等を考慮せずに如何様に配置し ても構わない。ただし、△ndが10nmを越える場 合、負の異方性を示す光学部材の軸配置によって、その LCDの視野角特性および正面から見たときのコントラ スト等の表示特性に影響を与えることがある。どのよう な軸配置がLCDの視野角改良効果に最も適しているか は、各LCDの種類、駆動方法、偏光板、バックライ ト、拡散板、プリズムシート、カラーフィルターなどの 特性、さらには光学補償素子を構成する液晶フィルムの 光学パラメーター全てに依存するので一概には言えな い。コントラスト等の表示特性を低下させず視野角改良 効果に最適な軸配置は、これらの特性を総合的に判断し て決定する必要がある。一般的には、負の異方性を示す 光学部材の面内の主屈折率の方向(nx、ny)のどち らか一方と、光学補償素子を構成する液晶フィルムのチ ルト方向とが、おおよそ平行になるように、具体的に は、両者がなす角度が、絶対値として通常15度以下、 好ましくは10度以下、さらに好ましくは5度以下にな るように配置することによって、表示特性を低下させず に視野角特性向上効果を得ることができる。

【0021】次に、本発明の液晶フィルム(光学補償素 50

子)を設置した液晶表示装置における偏光板について説 明する。通常、TN-LCDでは、上下2枚の偏光板 は、それぞれの透過軸が互いに直交または平行となるよ うに配置される。そして、上下2枚の偏光板の透過軸が 互いに直交する場合は、偏光板の透過軸と、偏光板に近 接した駆動用液晶セル基板のラビング方向とが平行、垂 直または45度の角度を成すように配置される。本発明 の液晶フィルムを設置した液晶表示装置では、偏光板の 配置条件が上記したいずれであっても、視野角改良効果 を得ることができる。なかでも、上下2枚の偏光板の透 過軸が互いに直交する配置を採用することが好ましく、 さらには偏光板の透過軸と偏光板に近接した駆動用液晶 セル基板のラビング方向とが平行となるように配置する ことが望ましい。液晶表示装置の偏光板には、偏光機能 を備えた板状体が適宜使用されるが、一般には偏光フィ ルムが用いられる。その偏光フィルムについては特に制 限はなく、例えば、ポリビニルアルコール系フィルムや 部分ホルマール化ポリビニルアルコール系フィルム、エ チレンー酢酸ビニル共重合体系部分ケン化フィルムやセ ルロース系フィルムの如き親水性高分子フィルムにヨウ 素および/または二色性色素を吸着させて延伸したフィ ルム、ポリビニルアルコールの脱水処理物やポリ塩化ビ ニルの脱塩酸処理物の如きポリエン配向フィルム等が挙 げられる。偏光フィルムの膜厚は、通常  $5 \mu$  m  $\sim$   $8 0 \mu$ mであるが、これに限定されるものではない。なお偏光 板は、偏光フィルムそのものであってもよいし、偏光フ ィルムの片側または両側に透明保護層を設けたものであ ってもよい。透明保護層は、例えば、透明性、機械的強 度、熱安定性、水分遮蔽性などに優れているものであれ ば特に制限されず、例えばポリエステル系樹脂、ポリエ ーテルスルホン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ アミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリオレフィン系樹 脂、アクリル系樹脂、アセテート系樹脂、セルロース系 樹脂、あるいはアクリル系、ウレタン系、アクリルウレ タン系、エポキシ系、シリコーン系等の熱硬化型ないし 紫外線硬化型樹脂等の適宜なものを使用することができ る。本発明の液晶フィルム(光学補償素子)は、TFT 素子またはMIM素子を用いたTN-LCDの視野角改 良に絶大な効果が有り、他のモードのLCD、例えば、 STN (Super Twisted Nemati c) - LCD, ECB (Electrically C ontrolled Birefringence) -LCD, OMI (Optical Mode Inte rference) - LCD, OCB (Optical ly Compensated Birefringe nce) - LCD, HAN (Hybrid Align ed Nematic) - LCD, IPS (In Pl ane Switching) - LCD等あらゆる液晶 ディスプレーに対して色補償および/または視野角改良 効果を得ることができる。

#### [0022]

【発明の効果】本発明の液晶フィルムは、液晶化合物の原料の入手し易さ、フィルムの原料となる液晶化合物の製造およびフィルム自体の製造が簡便であり、また得られたフィルムは各種光学分野、特にTN-LCDの光学補償素子として優れた効果を得ることができる等、その工業的利用価値は非常に大きい。

#### [0023]

【実施例】以下に実施例を述べるが、本発明はこれらに 限定されるものではない。

参考例 1 〈化合物 ( I ) - 1 及びび化合物 ( I I ) - 1 の合成〉

蒸留精製したテトラヒドロフラン180gに、4-(6) ーアクリロイロキシヘキシルオキシ) 安息香酸151. 3g(518mmol)と2,6-ジターシャリプチル -4-メチルフェノール1.5gを溶解したものに、ジ イソプロピルエチルアミン70.1g(543mmo 1)を加えた溶液を、メタンスルホニルクロリド62. 1g(543mmol)のテトラヒドロフラン溶液中を -10℃に冷却した中に攪拌しながら30分かけて滴下 した。滴下終了後、該反応液を0℃まで昇温してさらに 15分攪拌した後、メチルヒドロキノン29.87g (246mmol) のテトラヒドロフラン溶液を滴下し た。その後反応液を15分攪拌後、さらに4-ジメチル アミノピリジン3. 0g(25mmol)をトリエチル アミン62. 4g(617mmol)に溶解したものを 15分かけて滴下した。滴下後、反応液を0℃で1時間 攪拌、さらに室温に昇温して5時間攪拌下反応を行っ た。反応終了後、反応液を1000mlの酢酸エチルで 希釈し、分液ロートに移した後、1規定塩酸で分液し、 さらに有機層を1規定塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水 溶液、飽和硫酸マグネシウム水溶液で洗浄した。有機層 に100gの無水硫酸マグネシウムを加えて室温で1時 間攪拌することにより脱水・乾燥し、硫酸マグネシウム を櫨別後ロータリーエバポレーターにより濃縮してメチ ルヒドロキノンービス(4-(6-アクリロイロキシオ ヘキシルオキシ) 安息香酸) エステルを粗生成物として 得た。該粗生成物を酢酸エチル/メタノールにより再結 晶することによりメチルヒドロキノン-ビス(4-(6) ーアクリロイロキシオヘキシルオキシ)安息香酸)エス\*40

\* テル146.9 gを白色結晶として得た(収率85.2 %)。これを化合物(I)-1と呼ぶ。化合物(I)-1のGPCによる純度は98.7%であった。GPCは 溶出溶媒としてテトラヒドロフランを用い、高速GPC 用充填カラム (TSKgelG-1000HXL) を装 着した東ソー製GPC分析装置CCP&8000 (СР -8000、CO-8000、UV-8000)により 行った。また化合物 I-1を偏光顕微鏡下メトラーホッ トステージで観察すると、室温では結晶相、85℃付近 10 でネマチック液晶相に転移し、さらに加熱すると115 ℃付近で等方相となった。上と同様の手法を採用し、4 - (6-アクリロイロキシオヘキシルオキシ) 安息香酸 32. 5g(111mmol)、4-シアノフェノール 12. 6g (106mmol) から34. 8gの4-シ アノフェノール 4-(6-アクリロイロキシオヘキシ ルオキシ) 安息香酸エステル(収率84%) を得た。こ れを化合物(||)と呼ぶ。化合物(||)-1のGP Cによる純度は99.3%であった。

参考例2〈鹸化処理トリアセチルセルロースフィルムの 20 作成〉

500m1三角フラスコ中で水酸化ナトリウム(和光純 薬)と超純水を用いて0.98規定水酸化ナトリウム水 溶液450mlを調整した。この水溶液を深さ6cm、 35cm角のテフロン製バットに移し、大気中の二酸化 炭素の影響をなくすためバット上部にガラス板をのせた 状態でホットプレート上で50℃に加温した。ここに3 0 c m角に切り出したトリアセチルセルロースフィルム (フジタックUVD-80 富士写真フィルム社製) を浸漬 し、5分間鹸化処理を行った。処理後、フィルムを純水 シャワーでアルカリ分をあらかた洗い流した後、中性リ ン酸塩標準緩衝液(和光純薬製、25℃におけるpH 6.86)に十分に浸した後、再度純水洗浄を行った。 得られたフィルムを乾燥エアーガンにより水分をあらか た除去した後、80℃のオーブン中でさらに10分間乾 燥させた。原料トリアセチルセルロースフィルムと得ら れた鹸化処理トリアセチルセルロースフィルムの純水接 触角を、協和界面科学社製接触角測定装置CA-Aにて 測定した結果を表1に示す。

【0024】 【表1】

<u> </u>	
フィルム	純水接触角
原料トリアセチルセルロース	5 5 *
<b>岐化処理トリアセチルセルロース</b>	1 4°

【0025】参考例3〈負の異方性を示す光学部材の判定〉

日本ゼオン製のゼオネックス280フィルムの光学パラメーターを測定した。まず、アッベ屈折計を用いて屈折率を測定して1.53という値を得た。また、実膜厚dをデジタルマイクロメーターで測定したところ、dd80

 $\mu$  mであった。 図1、図2に示す光学測定系を用いて、フィルムを面内の主屈折率に傾けていき、リターデーション値を測定した。そこから計算で屈折率楕円体の3つの主屈折率および厚さ方向リタデーション $\Delta$ nzを求めた。正面リタデーション $\Delta$ nは7 nm、厚さ方向リタデーション $\Delta$ nzは50 nmであった。以上の測定結果よ

とが判明した。

り、ゼオネックス280は負の異方性を持つフィルムであ り、その最も小さい主屈折率は厚み方向にあることがわ かる。つまり、ゼオネックス280は負の異方性を示す光 学部材として用いることができる。

実施例1〈液晶フィルム1および光学補償素子1の製

参考例1で得られた化合物(1)-1の7.0gと、化 合物(II)-1の3.0gとをN-メチル-2-ピロ リドン90gに溶解した。該溶液にフッ素系界面活性剤 S-383 (旭硝子製)を10mg添加し、表面をレー ヨン布によりラビング処理したポリエチレンナフタレー トフィルム(三菱ダイヤホイル製)上にバーコーターを 用いて塗布した。塗布後、塗膜をフィルムごと60℃に 設定したクリーンオーブンに投入し15分乾燥した後、 さらに80℃に設定したオーブン中で5分熱処理するこ とにより液晶層(塗膜)のネマチック配向を完了させ た。熱処理後、フィルムをオーブンから取り出し、室温 まで冷却し、エレクトロンビーム(EB)照射を行っ た。 E B 照射は、アイエレクトロンビーム社製の E B 照 射装置を用い、室温下、酸素濃度0.20%の雰囲気に おいて、加速電圧30kVにて照射を行った。照射後の 液晶層は硬化しており、その表面硬度は鉛筆硬度にして H~2H程度であった(液晶フィルム1)。該フィルム の液晶層の実膜厚測定を行った。膜厚測定には、SLO AN製SURFACE TEXTURE ANALYS IS SY-STEM Dektak 3030ST& 用いた。また干渉波測定(日本分光(株)製 紫外・可 視・近赤外分光光度計V-570)と屈折率のデータか ら膜厚を求める方法も併用した。この結果、どちらの測 定結果からも該フィルムの液晶層の実膜厚は 0.98 μ mであることがわかった。次に、該フィルムを光学的に 等方なコーニング社製白板ガラスに、光学的に等方な接 着剤を用いて転写し、さらに該フィルム中のポリエチレ ンナフタレートフィルムを除去することにより光学補償 素子1を製造した。図1、図2に示した光学測定系を用 いて、該光学補償素子を面内の主屈折率方向に傾けたと きの各リターデーション値を測定した。その結果を、図 3に示す。図示の通り、リターデーション値は左右非対 称であり、しかもリターデーション値が0になる角度が ない。この結果から、光学補償素子1のダイレクターは 40 該ガラス基板面に対して傾いており、均一チルト配向 (ダイレクターと該ガラス基板表面のなす角が膜厚方向 で一定な配向状態)ではないことが確認された。また該 光学補償素子1の正面リターデーションは97.2nm であり、この値と別途測定した屈折率値、実膜厚から前 述の計算式にて算出した平均チルト角は31度であっ た。液晶フィルム1および光学補償素子1は、以下に記 した光学測定の結果、その液晶層は均一なネマチックハ イブリッド配向構造を有していることが確認され、これ らは光学補償素子として好ましく用いることができるこ 50 によってほぼ決まると考えると、前述の一枚の配向基板

<u>〈液晶層の屈折率および配向ダイレクター方向の測定〉</u> 表面をレーヨン布によりラビング処理したポリエチレン ナフタレートフィルム(三菱ダイヤホイル製)の代わり に、ラビングポリイミド膜を有する高屈折率ガラス基板 (屈折率は1.84)上を使用した他は、液晶フィルム 1と同様にして、液晶フィルムを作製し、これを用いて 屈折率測定を行った。屈折率の測定にあたってはアッベ 屈折計(アタゴ(株)製Type-4)を用いた。屈折 計のプリズム面にガラス基板が接するように置き、液晶 フィルムの基板界面側が空気界面側より下にくるように 配置した場合、フィルム面内の屈折率には異方性が有 り、ラビング方向に垂直な面内の屈折率は1.53、平 行な面内の屈折率は1.67であり、膜厚方向の屈折率 は試料の方向によらず1.53で一定であった。このこ とからガラス基板側では液晶分子が基板に対して平行に 平面配向していることが分かった。次いで屈折率計のプ リズム面に該フィルムの空気界面側が接するように配置 した場合、面内の屈折率には異方性がなく屈折率は1. 53で一定で、膜厚方向の屈折率は試料の方向によらず 1. 67で一定であった。このことから、空気界面側で は液晶分子が基板平面に対して垂直に配向していること が分かった。以上のことより、該フィルムの液晶層がネ マチックハイブリッド配向を形成していることが判明し た。次に、基板界面での液晶分子のダイレクター方位の 角度をより正確に求めるため、以下の操作を行った。上 述の手順にしたがってラビングポリイミド膜を有する高 屈折ガラス基板上に液晶層を形成した後、液晶層にさら にもう一枚ラビングポリイミド膜を有するガラス基板を かぶせ密着させた。すなわち液晶層を2枚のラビングポ リイミド膜で挟んだ構成にした。この時、上下のラビン グ膜のラビング方向が互いに180度になるように配置 した。この状態で80℃で30分間熱処理した後、光硬 化により固定化して得られた試料について屈折率測定お よび偏光解析を行った。屈折率測定の結果、得られた試 料の上下に関して同じ値が得られ、該試料の面内の屈折 率はラビング方向に垂直な面内では1.53で、平行な 面内では1.67、該フィルムの膜厚方向では1.53 であった。このことから基板の界面付近では前記試料の 上下ともにダイレクターが基板平面に対して略平行であ ることが分かった。さらに(株)溝尻光学工業製エリプ ソメーターDVA-36VWLDを用いた偏光解析の結 果、屈折率構造はほぼ正の一軸性であり、クリスタルロ ーテーション法に基づき詳細な解析を行った結果、基板 界面付近では、わずかにダイレクターの傾きがあり、基 板平面とダイレクターのなす角度は約3度であった。ま たダイレクターの傾く向きはラビング方向と一致してい た。以上のことより、基板界面における液晶分子のダイ レクターの方位は、液晶分子と配向基板界面の相互作用

上に形成された液晶フィルムのネマチックハイブリッド 配向における基板界面でのダイレクターの方位は3度で あると推定される。また前記液晶フィルムのチルト方向 とラビング方向とは一致することが確認できた。

⟨T N液晶ディスプレイの視野角補償⟩光学補償素子1 を、該補償素子のもともとポリエチレンナフタレートフ ィルムが接していた面を駆動用液晶セルに近接するよう に、TN液晶ディスプレイの液晶セルの上下にそれぞれ 1枚ずつ配置した。各光学素子およびそれぞれの軸配置 は図4に示したとおりである。使用したTN液晶ディス 10 プレイの液晶セルは、液晶材料としてZLI-4792 を用い、セルパラメータはセルギャップ4.8 μm、ね じれ角90度(左ねじれ)、プレチルト角4度である。 液晶セルに対して、300Hzの矩形波で電圧を印加 し、白表示0 V、黒表示6 Vの透過率の比(白表示)/ (黒表示) をコントラスト比として、全方位からのコン トラスト比測定を行い、等コントラスト曲線を描いた。 その結果を図5に示す。なおコントラスト比測定は、浜 松ホトニクス(株)製FFP光学系DVS-3000を 用いて測定した。

#### 実施例2

〈光学補償素子2および光学補償素子2'の製造〉参考 例1と同様な手法により合成したメチルヒドロキノン-ビス(4-(9-アクリロイロキシノニルオキシ)安息 香酸) エステル(化合物(I)-2)7.8gと、4-シアノフェノール 4-(3-アクリロイロキシプロピ ルオキシ) 安息香酸エステル(化合物(II)-2) 2.2gと、光反応開始剤イルガキュアー907(チバ ガイギー製) 0.3 gと、増感剤(ジエチルチオキサン トン) 0. 1gを40gのテトラクロロエタンに溶解し た。該溶液を、表面をナイロン-6布によりラビング処 理したポリフェニレンサルファイドフィルム(東レ製) 上にダイコーターを用いて塗布した。塗布後、該フィル ムの裏面を青板ガラス基板貼りつけ、該ガラス/フィル ムの積層品を80℃に設定したホットプレートに載せて 20分乾燥を行った。乾燥後、液晶層はすでにネマチッ ク配向が完了していた。その後、フィルムがガラス基板 に密着した状態で50℃に設定したオーブンに投入し、 酸素濃度が250ppm以下になるまで2~3分間窒素 置換しながらオーブン設定温度まで放冷し、その温度に て15秒間UV照射を行った。UV光源としては高圧水 銀灯を使用し、照射強度は120W/cm<sup>6</sup>で、照射時 間15秒の間の積算照射量は1260m」であった。照 射後の液晶層は硬化しており、その表面硬度は鉛筆硬度 にして2 H程度であった(光学補償素子2)。次に、こ の光学補償素子2をMD方向が配向基板のラビング軸と 一致したトリアセチルセルロースフィルムに光学的に等 方な接着剤を用いて転写した後、光学補償素子2中のポ リフェニレンサルファイドフィルムおよび青板ガラスを 除去することにより、液晶層とトリアセチルセルロース 50 フィルムよりなる光学補償素子 2'を製造した。この光学補償素子 2'について、実施例 1 と同様な方法により各種光学測定を行った。なお、光学補償素子 2'の光学測定に際しては、液晶層を転写したトリアセチルセルロースフィルムの光学的影響を含んだ結果となっているため、サンプル 2'の正面リターデーション値や平均チルト角の算出に際してはトリアセチルセルロースフィルムの影響を差し引くことによって液晶層のみの測定結果とした。各種光学測定の結果、光学補償素子 2'の液晶層のラビング軸に平行、垂直な屈折率は、光学補償素子 1 と同じくそれぞれ 1. 67、1.53であった。また実膜厚は 1.02  $\mu$  m、正面リターデーション値は 1 1 7.0 n m、平均チルト角は 24 度であった。

実施例3〈光学補償素子3の製造〉

メチルヒドロキノン ビス (4-(9-アクリロイロキ シノニルオキシ)安息香酸)エステル(化合物(1)-2) 7. 8g、4-シアノフェノール 4-(3-アク リロイロキシプロピルオキシ) 安息香酸エステル(化合 物( I I ) - 2) 2. 2g、光反応開始剤イルガキュア -907 (チバガイギー製) 0.3 g、増感剤 (ジエチ ルチオキサントン) O. 1gを、40gのメトキシプロ ピルアセテートに溶解し、該溶液に、フッ素系界面活性 剤(S-383 アサヒガラス社製)を50mg添加し た。この溶液を $0.5 \mu m$ 径テフロンフィルターにより 濾過した後、参考例2で得られた表面鹸化処理トリアセ チルセルロールフィルムをポリアミド繊維によりラビン グ処理を施した前記フィルム上にディップコート法によ り塗布した。50℃に設定したオーブン中で5分間乾燥 させた後、さらに80℃に設定したオーブン中で窒素雰 囲気下で15分間熱処理を行った。熱処理後、オーブン 中に設置した高圧水銀灯により365nmの光の積算量 で1200mJの光を照射し光硬化を行ったところ、該 フィルムは、液晶層表面が鉛筆硬度にしてHB程度まで 硬化していた。また該フィルムをバックライト上でクロ スニコル配置の2枚の偏光板の間に置いて観察したとこ ろ、ラビング方向に正の複屈折を持ち、均一に配向した ネマチック液晶相で固定化されていることが判明した (光学補償素子3)。次いで実施例2と同様にトリアセ チルセルロースフィルムの光学的影響を差し引いて正面 リターデーション値、平均チルト角等の各種光学パラメ ーターを測定、解析を行った。その結果、のラビング軸 に平行及び垂直な屈折率は、それぞれ1.67、1.5 3であり、実膜厚1. 04μm、正面リターデーション 値119.0nm、平均チルト角24度であった。

図4に軸配置を示す実施例1のTN液晶ディスプレーに、参考例3に記載した負の異方性を示す光学部材(負の異方性を示す層)を追加して、軸配置を図6に示すとおりとした以外は、実施例1と同様にコントラスト曲線を測定した。結果を図7に示す。

#### 比較例1

実施例 1 において用いた化合物(1) -1、化合物(1 1) -1 のうち、化合物(1) -1 のみを用いてフィルム作成を試みた。実施例 1 と同様の操作で溶液調製、塗布、乾燥、熱処理をおこない、その後 E B 照射を行おうとしたところ、熱処理のためのオーブンから取り出した直後に液晶層が結晶化してしまい、ネマチック液晶相で固定化することが出来なかった。

#### 比較例2

光学補償素子1を用いない以外は実施例1の図4と同じ 10 構成で、実施例1と同様にコントラスト曲線を測定し た。結果を図8に示す。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の液晶フィルム(光学補償素子)のチルト角測定に用いた光学測定系の配置図。:

\*【図2】本発明の液晶フィルム(光学補償素子)のチルト角測定に用いた光学測定系の試料および偏光板の軸方位の関係図。

【図3】実施例1において、基板のラビング方向に沿って傾けて測定した見かけのリターデーション値と試料の傾き角の関係図。

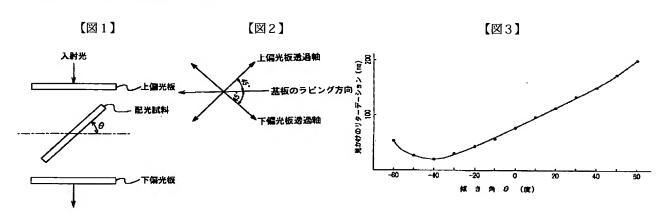
【図4】実施例1における各光学素子の軸配置図。

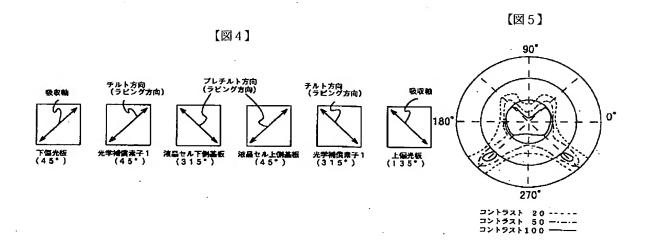
【図5】実施例1の等コントラスト曲線(80°視野)。

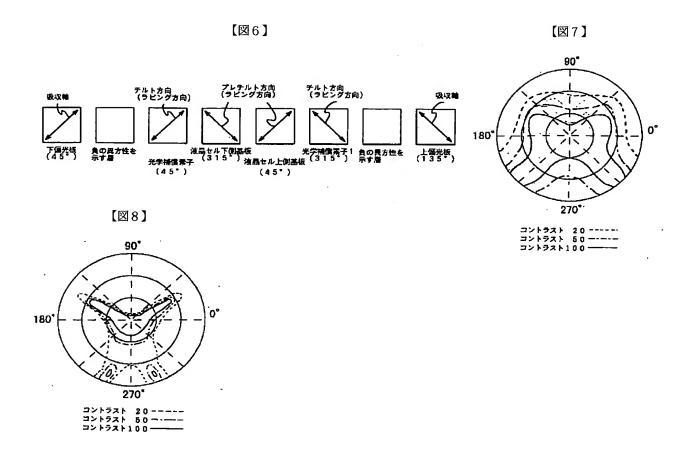
【図6】実施例4における各光学素子の配置図。

【図7】実施例4の等コントラスト曲線(80°視野)。

【図8】比較例2の等コントラスト曲線(80°視野)。







### フロントページの続き

(72)発明者 村田 潔

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三 菱株式会社中央技術研究所内 F ターム(参考) 2H091 FA08X FA08Z FA11X FA11Z FB02 FC23 FC25 GA01 GA06 LA12 4H027 BA01 BA13 BB03 BE07 CC04 CE02 CE05

#### \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

#### **CLAIMS**

### [Claim(s)]

[Claim 1] The liquid crystal film which fixed the nematic orientation which consists of a thin layer of the photo-curing mold liquid crystallinity constituent containing the compound (II) expressed with the compound (I) expressed with the following general formula (1), and the following general formula (2), and said constituent forms in a liquid crystal condition by the optical exposure to a thin layer.

[Formula 1]

$$CH_{2}C - CO - \left(CH_{2}\right) - CO - \left(CH_{2}\right) - C \equiv N$$

$$C = N$$

(In a general formula (1) and (2), R1, R2, and R3 show hydrogen or a methyl group independently, respectively, X shows one chosen from the group which consists of hydrogen, chlorine, a bromine, iodine, the alkyl group of carbon numbers 1-4, a methoxy group, a cyano group, and a nitro group, and a, b, and c show the integer of 2-12, respectively.)

[Claim 2] The manufacturing method of the liquid crystal film which performs an optical exposure to a paint film after applying the solution of the aforementioned photo-curing mold liquid crystallinity constituent, making a paint film form on a support substrate without the orientation film, drying the paint film and removing a solvent.

[Claim 3] The liquid crystal film manufacturing method according to claim 2 whose support substrate is the triacetyl cellulose film with which a triacetyl cellulose film, surface saponification processing, or surface corona discharge treatment was performed.

[Claim 4] The liquid crystal film according to claim 1 whose orientation condition of the liquid crystal molecule in a thin layer is nematic hybrid orientation.

[Claim 5] The optical compensation component which consists of liquid crystal films according to claim 1. [Claim 6] The elliptically-polarized-light plate which consists of combination of a liquid crystal film and a polarizing plate according to claim 1.

[Claim 7] The liquid crystal display equipped with the optical compensation component according to claim 5.

[Claim 8] The liquid crystal display equipped with the optical member which indicates a negative anisotropy optically to be an optical compensation component according to claim 5.

[Translation done.]

#### \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

#### **DETAILED DESCRIPTION**

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the liquid crystal display equipped with the optical compensation component and optical compensation component which consist of the manufacture approach of the liquid crystal film which used the photo-curing mold liquid crystallinity constituent, and said film, and said liquid crystal film.

[0002]

[Description of the Prior Art] The optical diffusion mold display polymer network liquid crystal was used for whose photo-curing mold liquid crystallinity compound, Active elements, such as a polymer stabilization ferroelectric liquid crystal display, a photopolymerization induction mold liquid crystal phase separation film, Or the application to the various optical compensation films which raised endurance by photo-curing is reported in recent years. the need increases and attracts attention also from the optical property and optical physical properties (J. -- L.Fergason et.al., SID Dig.Tech.Paper, 16, and 68 (1985) --) P.S.Drzaic, J.Appl.Phys., 60, 2142 (1986), T.Fujisawa et.al., 1989Japan Display, 690 (1989), etc. Since the comparatively tough film is obtained after fixing by optical exposure etc. behind orientation, having the fluid height in the low temperature range near a room temperature, a photo-curing mold liquid crystallinity compound has very high possibility that will be easy to realize desired oriented structure and the still better thing also as film quality will be obtained. However, the old photo-curing mold liquid crystallinity compound has left many technical problems in respect of the cost of a liquid crystal component, or composite difficulty, and when the optical-in this compensation film using a photo-curing mold liquid crystallinity compound carries out fertilization and commercial-scene amplification, it has been a serious failure.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] the result of having inquired wholeheartedly the above-mentioned technical problem being solved -- low cost -- composition, by using the photo-curing mold liquid crystallinity constituent which uses two kinds of easy compounds as an indispensable component, the liquid crystal film suitable as an optical compensation component was found out, and invention was completed at last.

[0004]

[Means for Solving the Problem] That is, the 1st of this invention consists of a thin layer of the photo-curing mold liquid crystallinity constituent containing the compound (I) expressed with the following general formula (1), and the compound (II) expressed with a general formula (2), and is related with the liquid crystal film which fixed the nematic orientation which said constituent forms in a liquid crystal condition by the optical exposure to a thin layer.

[Formula 2]

(In a general formula (1) and (2), R1, R2, and R3 show hydrogen or a methyl group independently, respectively, X shows one chosen from the group which consists of hydrogen, chlorine, a bromine, iodine, the alkyl group of carbon numbers 1-4, a methoxy group, a cyano group, and a nitro group, and a, b, and c show the integer of 2-12, respectively.)

The 2nd of this invention is related with the manufacturing method of a liquid crystal film including the process which applies the solution of said photo-curing mold liquid crystallinity constituent on a support substrate without the orientation film, the process which dries the paint film, and the process which stiffens a dry paint film by optical exposure. It is related with the manufacturing method of the liquid crystal film characterized by using the triacetyl cellulose film with which a triacetyl cellulose film, surface saponification processing, or surface corona discharge treatment was performed to the support substrate of the 3rd paint film of this invention. Moreover, the 4th of this invention is related with said liquid crystal film with which said orientation condition is characterized by being nematic hybrid orientation. Moreover, the 5th of this invention is related with the optical compensation component characterized by consisting of said liquid crystal films. Moreover, the 6th of this invention is related with the elliptically-polarized-light plate which consists of combination of said liquid crystal film and polarizing plate. Moreover, the 7th of this invention is related with the liquid crystal display equipped with said liquid crystal film. Furthermore, the 8th of this invention is related with the liquid crystal display equipped with the optical member which indicates a negative anisotropy optically to be said liquid crystal film.

[Embodiment of the Invention] Hereafter, it explains in more detail about this invention, the alkyl chain length a and b who becomes the spacer of an AKURIRO (meta) yloxy radical and a ring in the general formula (1) showing the compound (I) used by this invention -- 2-12 -- desirable -- 4-10 -- it is 6-9 still more preferably. When b is a and0, the compound which the AKURIRO (meta) yloxy radical and the ring couple directly, and the compound whose b is a and 1 have a possibility that the crystallinity of about [ that \*\* which is easy to receive hydrolysis, and stability are missing 1, and the compound itself may become high. Moreover, the compound with which b exceeds a and 13 has a possibility that isotropic transition temperature (TI) may fall. Anyway, if it separates from the above-mentioned range, the temperature requirement which shows the liquid crystallinity of a compound (I) becomes narrow and is not desirable. Moreover, although X in the above-mentioned general formula (1) does not interfere even if it is any of hydrogen, chlorine, a bromine, iodine, the alkyl group of carbon numbers 1-4, a methoxy group, a cyano group, and a nitro group, it is desirable that they are chlorine or a methyl group. On the other hand, if independent, liquid crystallinity is not usually shown, but the compound (II) expressed with a general formula (2) shows liquid crystallinity as the whole constituent, when [ its ] this is added to a compound (I) and it considers as a constituent. if compatibility with a compound (I) is taken into consideration -- the alkyl chain length c of a compound (II) -- 2-12 -- desirable -- 4-10 -- it is 6-9 still more preferably. Although R1, R2, and R3 in a general formula (1) and a general formula (2) express a hydrogen atom or a methyl group independently, respectively, as for both R1, R2, and R3, it is desirable that it is a hydrogen atom from the size of the temperature requirement which shows a liquid crystal phase especially. [0006] Especially the synthetic approach of a compound (I) is not limited. For example, the compound (I)

whose X is a methyl group is compoundable with the esterification reaction of a 1Eq methyl hydroquinone and 2Eq 4-(m-(meta) AKURIRO yloxy alkoxy) benzoic acid. As an esterification reaction, the abovementioned benzoic acid is activated with an acid chloride, a sulfonic-acid anhydride, etc., and the approach to which this and a methyl hydroquinone are made to react is mentioned. Moreover, the reaction of a direct carboxylic-acid unit and a methyl hydroquinone may be performed using condensing agents, such as dicyclohexylcarbodiimide (DCC). After performing first the esterification reaction of a 1Eq methyl hydroquinone and 2Eq 4-(m-benzyloxy alkoxy) benzoic acid and then debenzylating by a hydrogenation reaction etc. as approaches other than this, the approach of acryloyl-izing a molecule end etc. can be illustrated. In this case, after facing performing the esterification reaction of a methyl hydroquinone and 4-(m-benzyloxy alkoxy) benzoic acid and introducing a methyl hydroquinone into diacetate, it is also possible to make it react in the state of the above-mentioned benzoic acid and melting, and to acquire a direct ester object. Similarly, the compound (I) whose X of a general formula (1) is not a methyl group can be obtained by using the hydroquinone which has a corresponding substituent instead of a methyl hydroquinone, and performing the same reaction as a top. There is no definition special also to the synthetic approach of a compound (II). For example, it is compoundable with the esterification reaction of 1Eq 4-cyano phenol and 1Eq 4-(n-(meta) AKURIRO vloxy alkoxy) benzoic acid. As the approach of an esterification reaction, like the case of a compound (I), the above-mentioned benzoic acid is activated with an acid chloride, a sulfonicthe reaction of a direct carboxylic-acid unit and 4-cyano phenol may be performed using condensing agents, such as DCC. Although it is desirable to perform purification processing suitably, there is no limit special also to the purification processing in the compound (I) and compound (II) which compounded by carrying out like the above, and it can adopt well-known technique as them. [0007] The hardening mold liquid crystallinity constituent concerning this invention contains an aforementioned compound (I) and an aforementioned compound (II) as an indispensable component. The presentation ratio (weight ratio) of the compound (I) in this liquid crystallinity constituent and a compound (II) it is going to manufacture -- the property of a liquid crystal film, and the class of a compound (I) and compound (II) -- for example, the alkyl chain length (a, b, c) in a general formula (1) and a general formula (2), although there is no \*\*\*\*\* generally since optimum values therefore differ how usually, compound (I): -- compound (II) =99:1-50:50 -- desirable -- 95:5-60:40 -- further -- desirable -- 90:10-65:35 -- it is the range of 85:15-70:30 most preferably. When a presentation ratio exceeds 99, there is a possibility that it may become difficult to fix a film in the state of liquid crystal by the crystalline strength resulting from a compound (I). Moreover, when a presentation ratio is less than one (i.e., when the amount of a compound (I) is less than 50% of the weight of the total quantity of a compound (I) and a compound (II)), the isotropic transition temperature (TI) as a constituent falls, and since there is a possibility that the temperature requirement which can hold a liquid crystal condition may become extremely narrow, the problem that a process margin is lost may arise. In the photo-curing mold liquid crystallinity constituent of this invention, two or more compounds (I) and/or compounds (II) with which the alkyl chain length (a, b, c) in a general formula (1) and a general formula (2) differs can be used. Even in this case, the presentation ratio (weight ratio) of a compound (I) and a compound (II) is the same as that of the above-mentioned place. [0008] In the range which does not spoil the effectiveness of this invention, the liquid crystallinity compounds and/or non-liquid crystallinity compounds other than a compound (I) and a compound (II) can also be suitably blended with the photo-curing mold liquid crystallinity constituent of this invention. Although it cannot generally \*\*\*\*\* since the loadings of these compounds are changed by the structure of the compound (I) contained in the photo-curing mold liquid crystallinity constituent of this invention, and a compound (II), both presentation ratio, etc., usual is 20 or less % of the weight more preferably 30 or less % of the weight 40 or less % of the weight. When these loadings exceed 40 % of the weight, the liquid crystallinity of a constituent is spoiled or there is a possibility that layer separation of a liquid crystal layer may take place. Polyester (meta) acrylate obtained in an acrylic acid (meta) as a compound which can be blended in response to a polyester prepolymer with polyhydric alcohol, a monobasic acid, or polybasic acid, for example; After making a compound with a polyol radical and two isocyanate radicals react, Polyurethane (meta) acrylate which an acrylic acid is made to react and is obtained; The bisphenol A mold epoxy resin, (Meta) A bisphenol female mold epoxy resin, a novolak mold epoxy resin, polycarboxylic acid poly glycidyl ester, Epoxy resins, such as polyol poly glycidyl ether, a fatty acid or cycloaliphatic epoxy resin, an amine epoxy resin, a TORIFE Norian methane mold epoxy resin, and a dihydroxybenzene mold epoxy resin, (Meta) Photopolymerization nature compounds and constituents, such as epoxy (meta) acrylate reacted and obtained in an acrylic acid, a liquid crystallinity compound, a liquid crystallinity constituent of the photopolymerization nature which has an acrylic radical and an methacrylic radical, etc. are mentioned. Moreover, to the photo-curing mold liquid crystallinity constituent of this invention, a photoreaction initiator can be added suitably if needed. The addition of a photoreaction initiator is 0.01 - 20 % of the weight usually preferably chosen in 0.5 - 5% of the weight of the range still more preferably 0.1 to 10% of the weight to a photo-curing mold liquid crystallinity constituent. Although especially a photoreaction initiator is not limited, generally Benzyl (alias name: BIBENZOIRU), the benzoyl ether, benzoin isobutyl ether, Benzoin iso-propyl ether, a benzophenone, benzoylbenzoic acid, Methyl o-benzoylbenzoate, 4benzoyl-4'-methyl diphenyl sulfide, Benzyl methyl ketal, dimethyl aminomethyl benzoate, 2-n-butoxy ethyl-4-dimethylamino benzoate, p-dimethylamino isoamyl benzoate, 3, 3'-dimethyl-4-methoxybenzophenone, A MECHIRO benzoyl FO mate, 2-methyl-1-(4-(methylthio) phenyl)-2-morpholinopropane-1-ON, 2-benzyl-2dimethylamino -1 -(4-morpholino phenyl)- Butane-1-ON, 1-(4-dodecyl phenyl)-2-hydroxy-isobutane-1-ON, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, 2-hydroxy - 2-methyl-1-phenyl propane-1-ON, 1-(4-isopropyl phenyl)-2-hydroxy-isobutane-1-ON, One sort, such as 2-chloro thioxan ton, 2, 4-diethyl thioxan ton 2, 4diisopropyl thioxan ton, 2, 4-dimethyl thioxan ton, an isopropyl thioxan ton, and a 1-chloro-4-propoxy thioxan ton, or two sorts or more are used. If it adds by way of precaution, it can also be made to harden by irradiating EB (electron beam) by a class or a presentation ratio of a compound (I) and a compound (II) etc. which constitutes the photo-curing mold liquid crystallinity constituent of this invention, without using a

acid anhydride, etc., and the approach to which this and 4-cyano phenol are made to react is mentioned. Or

photoreaction initiator at all. It is also possible to add a sensitizer in the photo-curing mold liquid crystallinity constituent of this invention in the range which does not spoil the effectiveness of this invention.

[0009] The liquid crystal film of this invention can be prepared by the approach of fixing the nematic orientation which applies the above-mentioned photo-curing mold liquid crystallinity constituent on a support substrate, and is made to form a paint film, and the constituent in the paint film forms in the state of liquid crystal by the optical exposure to a paint film. To a support substrate, each thing which can form the paint film of a liquid crystallinity constituent in the front face is usable. For example, polyimide, polyamidoimide, a polyamide, polyether imide, A polyether ether ketone, a polyether ketone, poly ketone sulfide, Polyether sulfone, polysulfone, polyphenylene sulfide, Polyphenylene oxide, polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, Polyethylenenaphthalate, polyacetal, a polycarbonate, polyarylate, Plastic films, such as acrylic resin, polyvinyl alcohol, polypropylene, a cellulose, triacetyl cellulose and its partial saponification object, an epoxy resin, and phenol resin, can be used. Even if these plastic films may be uniaxial stretched films and are biaxially oriented films, they do not interfere. Moreover, these plastic films may perform surface treatment, such as hydrophilization processing and hydrophobing processing. A plastic film may be a laminated film. It can replace with a plastic film and glass substrates, such as metal substrates, such as aluminum which attached the slit-like slot to the front face, iron, and copper, and alkali glass which carried out etching processing of the front face at the shape of a slit, boro-silicated glass, flint glass, etc. can also be used. Although rubbing processing is usually performed to a support substrate in advance of paint film formation, the rubbing processing may be directly performed to the support substrate, and may prepare the orientation film beforehand on a support substrate, and may perform rubbing processing to the orientation film. As orientation film, polyimide, a polyamide, polyvinyl alcohol, etc. can be illustrated, for example. Although the approach of arbitration is employable as rubbing processing, the rubbing cloth which usually consists of raw materials, such as rayon, cotton, and a polyamide, is wound around a metal roll etc., and the method of moving a support substrate side, with the approach and roll fixed to which rotate a roll and it is made to move where a support substrate or the orientation film is touched etc. is adopted. Moreover, depending on the class of support substrate, the slanting vacuum evaporation of the oxidation silicon can be carried out, and orientation ability can also be given to the front face. [0010] To manufacture of the liquid crystal film of this invention, especially the thing for which a triacetyl cellulose film is used for a support substrate is desirable. It is because the liquid crystal film obtained on the film concerned since it had moderate orientation ability and moreover has sufficient transparency and isotropy optically even when a triacetyl cellulose film has no orientation film can be used for various optical applications where the support substrate is included. A triacetyl cellulose film can manufacture a cellulose from the triacetyl cellulose acetylated and obtained with an acetic anhydride. As for triacetyl cellulose here, whenever [ acetylation ] means the rate that the hydroxyl group in which 40% or more of acetyl cellulose is pointed out, and a cellulose has it whenever [acetylation] was permuted by the acetic-acid radical. After melting triacetyl cellulose to organic solvents, such as a methylene chloride, considering as a solution and applying this on a metal plate etc., a triacetyl cellulose film can be obtained by removing a solvent. This film can contain a plasticizer, a stabilizer, etc. if needed. As a plasticizer, phthalic ester, such as dimethyl phthalate and diethyl FUTAREETO, triphenyl phosphate, a triacetin, etc. are mentioned, for example. Moreover, drawing processing can also be further performed to a triacetyl cellulose film if needed. although there is no special definition in the thickness of a film -- usually -- the 5-500 micrometers of the range of 10-200 micrometers are chosen still more preferably preferably 1 micrometer - 2mm. Although this can be used for a triacetyl cellulose film as a support substrate as it is, surface treatment, such as saponification processing, corona discharge treatment, and UV-ozonization, is performed to this film if needed. Saponification processing can be performed by making a triacetyl cellulose film dip into an alkali water solution, as an alkali water solution, a sodium-hydroxide water solution, a potassium-hydroxide water solution, etc. usually use -- having -- alkali concentration -- usually -- 0.01 - the decanormal -- it is 0.5 to 3 convention still more preferably 0.1 to 5 \*\*\*\* preferably. Moreover, the temperature of an alkali water solution is usually [zero - 90] 25 - 60 degrees still more preferably 20 to 70 degrees preferably, dipping time amount -- usually -- it is 20 seconds - 30 minutes still more preferably preferably for 10 seconds to 2 hours for 5 seconds to 24 hours. After dipping in an alkali water solution, washing / desiccation process is added if needed. Pure water, dilute-hydrochloric-acid water, dilute-sulfuric-acid water, phosphoric-acid buffer solution, etc. are used for washing. Washing is performed by facility of a cleaning tank, a shower, etc. and the triacetyl cellulose film with which the front face saponified can be obtained by presenting desiccation processes, such as a warm air drier, after that.

[0011] Paint film formation of the photo-curing mold liquid crystal constituent concerning this invention melts the constituent concerned to a suitable solvent, and uses the solution. As a solvent, for example Benzene, toluene, a xylene, n-butylbenzene, Hydrocarbons, such as diethylbenzene and a tetralin, methoxybenzene, Ether, such as 1, 2-dimethoxybenzene, and diethylene-glycol wood ether, An acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, a cyclohexanone, Ketones, such as 2 and 4-2,4-pentanedione, ethyl acetate, ethylene glycol monomethyl ether acetate, Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, propylene glycol monoethyl ether acetate, Ester, such as gamma-butyrolactone, 2-pyrrolidone, a N-methyl-2-pyrrolidone, Amide series solvents, such as dimethylformamide and dimethylacetamide, chloroform, Dichloromethane, a carbon tetrachloride, a dichloroethane, tetrachloroethane, TORITORI chloroethylene, tetrachloroethylene, a chlorobenzene, Halogen system solvents, such as an orthochromatic dichlorobenzene, t-butyl alcohol, Diacetone alcohol, a glycerol, monoacetin, ethylene glycol, Phenols, such as alcohols, such as triethylene glycol, hexylene glycol, ethylene glycol monomethyl ether, ethyl Cellosolve, and butyl Cellosolve, a phenol, and parachlorohenol, etc. can be used. As an independent solvent, glycol mono-ether acetate system solvents, such as hydrocarbons, such as n-butylbenzene and diethylbenzene, or propylene glycol monoethyl ether acetate, are suitable, and the mixed stock of ketones, such as ether [, such as diethylene-glycol wood ether, ], cyclohexanone, 2, and 4-2,4-pentanedione, and glycols, such as propylene glycol and hexylene glycol, is suitable as a mixed solvent. In addition, the solvent resistance of a support substrate must also be taken into consideration in selection of a solvent. For example, when a film lacking in solvent resistance is used as a support substrate like a triacetyl cellulose film, it is necessary to take the corrosion nature of a solvent etc. into consideration. The solvent illustrated previously can be suitably used. also when a scarce substrate is used for solvent resistance like a triacetyl cellulose film. Although the concentration of a spreading solution does not generally have \*\*\*\*\* in order to be dependent on the solubility of a photo-curing mold liquid crystallinity constituent, or the thickness of a liquid crystal film eventually made into the object, it is usually 3 - 40% of the weight of the range preferably one to 60% of the weight. Moreover, in order to make spreading easy, a surfactant etc. may be suitably added to a spreading solution in the range which does not spoil the effectiveness of this invention. As a surfactant, for example Imidazoline, quarternary ammonium salt, Cation system surfactants, such as an alkylamine oxide and a polyamine derivative, A polyoxyethylene-polyoxypropylene condensate, the first class, or a secondaryalcohol ethoxy rate, An alkylphenol ethoxy rate, a polyethylene glycol, and its ester, Sodium lauryl sulfate, a lauryl ammonium sulfate, lauryl sulfuric-acid amines, Anion system surfactants, such as an alkylation aromatic series sulfonate, alkyl phosphate, aliphatic series, or an aromatic series sulfonic-acid formalin condensate, Both-sexes system surfactants, such as a lauryl amide propyl betaine and a lauryl aminoacetic acid betaine, Non-ion system surfactants, such as polyethylene glycol fatty acid ester and polyoxyethylene alkylamine, A perfluoroalkyl sulfonate, perfluoroalkyl carboxylate, A perfluoroalkyl ethylene oxide addition product, a perfluoroalkyl trimethylammonium salt, Fluorochemical surfactants, such as a perfluoroalkyl radical and hydrophilic radical content oligomer, a perfluoroalkyl radical and lipophilic-group content oligomer, and perfluoroalkyl radical content urethane, etc. are mentioned. since the addition of the abovementioned surfactant changes with the class of the class of surfactant, the presentation ratio of a photocuring mold liquid crystallinity constituent, a compound (I), and compound (II), the class of solvent, classes of support substrate, etc. -- generally -- yes -- a ratio [ as opposed to / although not obtained / the weight of a photo-curing mold liquid crystallinity constituent ] -- carrying out -- usually -- it is 0.1% - 1% of range still more preferably 100 ppm - 5% preferably 10 ppm - 10%. It faces applying the solution of a photo-curing mold liquid crystallinity constituent on a support substrate, and each of a spin coat method, the roll coat method, printing methods, immersion Czochralski method, curtain coat methods (the die coat method), etc. can adopt, for example. After spreading of a solution carries out desiccation clearance of the solvent, and makes the coat of the uniform photo-curing mold liquid crystallinity constituent of thickness form on a support substrate. If especially solvent clearance conditions are not limited, but a solvent can remove them in general, a coat does not flow or they are not carried out having even flowed and fallen enough, they are good. Usually, a solvent is removable using the air dried in a room temperature, desiccation with a hot plate, desiccation with a drying furnace, blasting of warm air or hot blast, etc. Although this desiccation process aims at removing a solvent from the coat of the liquid crystallinity constituent formed on the support substrate at homogeneity, according to the class of the presentation ratio of a photo-curing mold liquid crystallinity constituent, a compound (I), and compound (II) etc., it is the process which dries a paint film and the constituent in a paint film may have completed nematic orientation to SAMOTOROPIKKU or a rye OTORO pick. Therefore, a hardening process can be presented with the paint film which passed through the desiccation process, without going via the heat treatment process mentioned later. However, it is desirable to

heat-treat to the paint film which passed through the desiccation process the to make the orientation of the liquid crystal molecule in a paint film equalize more object, and to perform photo-curing processing after that.

[0012] Heat treatment is usually performed above the liquid crystal transition point of the photo-curing mold liquid crystallinity constituent which forms the paint film. An example of the heat treatment approach is the approach of warming a paint film to the temperature which said constituent presents a nematic liquid crystal phase, and making nematic orientation forming in the constituent in a paint film. Rather than the temperature requirement where a constituent presents a nematic liquid crystal phase, other examples warm a paint film to a further hot temperature region, and make a constituent an isotropic liquid condition, and it is the approach of lowering paint film temperature even to the temperature requirement which presents a nematic liquid crystal phase after an appropriate time. Moreover, as an exception method, by warming a paint film to the pyrosphere of the above-mentioned temperature requirement, that in a paint film can be made to be able to complete nematic orientation in general, and the approach of raising whenever [order / of orientation can also be adopted by subsequently lowering temperature in more detail by changing the temperature of a paint film in the temperature requirement where a constituent presents a nematic liquid crystal phase. Although heat treatment temperature and heat treatment time amount do not generally have \*\*\*\*\* since they change with classes of the presentation ratio of a photo-curing mold liquid crystal constituent, a compound (I), and compound (II) etc. Even when adopting which the above-mentioned heat treatment approach, heat treatment temperature usually 40-220 degrees C, 50-180 degrees C is preferably chosen suitably in 60-160 degrees C still more preferably -- having -- heat treatment time amount -- usually -- it is preferably chosen in the range for 20 seconds - 20 minutes still more preferably for 10 seconds to 40 minutes for 5 seconds to 2 hours. When shorter than 5 seconds, there is a possibility that the temperature of a photo-curing mold liquid crystal constituent layer may become inadequate in orientation, without going up to predetermined temperature. Moreover, when longer than 2 hours, since productivity falls, it is not desirable.

[0013] The nematic orientation condition of the photo-curing mold liquid crystallinity constituent formed into the paint film is fixed by carrying out photo-curing of the paint film by optical exposure. Especially the wavelength of the light used for an optical exposure is not limited, but is suitably chosen from an electron ray, ultraviolet rays, a visible ray, infrared radiation (heat ray), etc. Usually, 250-450nm of 300-400nm exposure light is preferably used suitably still more preferably the wavelength of 150-500nm by ultraviolet rays or the visible ray. As the light source, a low-pressure mercury lamp (a germicidal lamp, a fluorescence chemical lamp, black light), a high-pressure discharge lamp (a high-pressure mercury lamp, metal halide lamp), a short arc discharge lamp (an extra-high pressure mercury lamp, a xenon lamp, mercury xenon lamp), etc. are mentioned. Ultraviolet rays and the visible ray from a metal halide lamp, a xenon lamp, and a high-pressure-mercury-lamp LGT are the most common especially, and it can use suitable also for this invention. In addition, by installing a filter etc. between said light source and the coat of a photo-curing mold liquid crystallinity constituent, and \*\*\*\*(ing) a specific wavelength field, the wavelength field of the exposure light source may be chosen and photo-curing may be performed, although the amount of light irradiated from the light source does not generally have \*\*\*\*\* since it is suitably chosen by the class of the presentation ratio of a photo-curing mold liquid crystallinity constituent, a compound (I), and compound (II), the addition of a photoreaction initiator, etc. -- usually -- 2 - 5000 mJ/cm2 -- desirable -- 10 - 3000 mJ/cm2 -- it is the range of 100 - 2000 mJ/cm2 still more preferably. Moreover, although the temperature conditions at the time of an optical exposure do not generally have \*\*\*\*\* since they are strongly influenced in the liquid crystal phase behavior of a photo-curing mold liquid crystallinity constituent, a fluidity, hardenability, etc., the range of them is 0-200 degrees C usually 25-160 degrees C still more preferably 20-180 degrees C preferably. However, it has high order phases, such as a smectic liquid crystal phase and a crystal phase, in the low-temperature field near a room temperature, and when it fixes the nematic orientation condition of a liquid crystallinity constituent that it has a nematic liquid crystal phase field from it to the temperature field by the side of an elevated temperature, an optical exposure may have to be performed at the temperature beyond the phase transition point of a high order phase-nematic liquid crystal phase. The liquid crystallinity constituent in the paint film with which an optical exposure is presented already forms nematic orientation, and, moreover, the orientation concerned may be fixed by supercooling. Photo-curing can be efficiently advanced in a short time by adopting the approach of applying heat to setting the above-mentioned temperature conditions to an elevated-temperature side, and carrying out an optical exposure although it may also happen a liquid crystal phase being vitrified in such the condition. becoming lacking in a fluidity, and a cure rate becoming slow, i.e., a photo-curing mold liquid crystallinity

constituent, giving a fluidity again to liquid crystal, and performing an optical exposure behind etc. Furthermore, there is no necessity of performing an optical exposure under certain temperature conditions. For example, after performing an optical exposure under heating, it can cool and an optical exposure can also be performed again. Thus, by adopting the approach of performing an optical exposure in several steps to the bottom of a different temperature condition etc., the conversion of the photoreaction can be raised further. Although it cannot generally say according to a factor with various hardenability of a photo-curing mold liquid crystallinity constituent, classes of photoreaction initiator, exposure luminous intensities, optical exposure temperature, etc., when hardening inhibition, orientation destruction, coloring, ozone generating, etc. of a photo-curing mold liquid crystallinity constituent may take place, as for an optical exposure ambient atmosphere, it is desirable to perform an optical exposure for example, under nitrogen-gasatmosphere mind. Moreover, a paint film can be covered with a suitable covering film, and an optical exposure can also be performed. As a covering film, a polyethylene terephthalate film, a polyethylenenaphthalate film, a polyphenylene sulfide film, a polyarylate film, a polycarbonate film, a polyvinyl alcohol film, a polyvinyl acetate film, a polyethylene film, a polypropylene film, a polyvinyl chloride film, a polyvinylidene chloride film, a polyamide film, a polyimide film, a polyethylene-vinyl acetate co-extrusion film, etc. are usable, for example. after stiffening a paint film by optical exposure -- the need -- responding -- warming -- aging processing can be performed downward. By this aging processing, the photo-curing reaction of a liquid crystallinity constituent can be completed. [0014] The liquid crystal film of this invention which can be manufactured by the approach illustrated above The liquid crystal film of this invention with which it can use in various optical fields, and hybrid nematic orientation is being fixed especially from having forward birefringence optically is the Twisted Nematic mold liquid crystal display (it is hereafter called TN-LCD.). It can be suitably used as a ellipticallypolarized-light plate by combining said film with the polarizing plate which can use it as an angle-ofvisibility compensation component, and is arranged at various kinds LCD. Here, the orientation gestalt from which nematic hybrid orientation differs in the thickness direction of a film continuously [ the include angle of the direction of the director of a liquid crystal molecule and one field of a film which carried out nematic orientation to accomplish ] is said. Therefore, when the liquid crystal film which fixed nematic hybrid orientation does not have an optical axis as the whole film and the rubbing method is adopted as an orientation approach of a liquid crystal molecule, the projection shaft (henceforth an orientation shaft) into the film plane of liquid crystal part remaining cartridge REKUTA is in agreement in the direction (henceforth a rubbing shaft) which carried out rubbing fundamentally. If the support substrate used for film creation time is parenchyma top transparence optically and is moreover a method of \*\* when using the liquid crystal film which fixed nematic hybrid orientation as an optical compensation component for angleof-visibility amelioration, it can use as the above-mentioned optical compensation component with a support substrate. However, with a support substrate, in not being suitable as an optical compensation component, it imprints and uses a liquid crystal film for \*\*\*\* films [ transparence / parenchyma top ] optically. After it laminates \*\*\*\* films [ transparence / parenchyma top ] on a liquid crystal film optically through the adhesives of optical grade and adhesives harden as the imprint approach, the approach of using for film preparation and exfoliating a support substrate is usually adopted. Triacetyl cellulose films, such as FUJITAKKU (Fuji Photo Film make) and the Konica tuck (Konica make), a TPX film (Mitsubishi Kasei make), an ATON film (Japan Synthetic Rubber make), Zeonex film (Nippon Zeon make), an AKURIPUREN film (product made from Mitsubishi rayon), etc. can be used for the film for an imprint. Moreover, a liquid crystal film can also be imprinted to a glass substrate etc. by same actuation. When parenchyma top transparence and a \*\*\*\*\* film, or a support substrate is used like a triacetyl cellulose film as a support substrate in the case of liquid crystal film manufacture, the above imprint actuation is not necessarily required. However, performing imprint actuation suitably in consideration of the optical property and the dependability of a component which are required of an optical compensation component is recommended. In using the liquid crystal film of this invention for the optical compensation component for angle-of-visibility amelioration Protective layers, such as a transparence plastic film, can also be prepared in a liquid crystal film front face for the purpose of a surface protection, an increment on the strength, the improvement in environmental dependability, etc. as the protective layer for example Polymethacrylate, a polycarbonate, polyvinyl alcohol, polyether sulfone, In being able to use a plastic plate or films, such as polysulfone, polyarylate, polyimide, amorphous polyolefine, and triacetyl cellulose, and carrying out the laminating of this to a liquid crystal film, the adhesives of optical grade are used. [0015] In case the liquid crystal film which fixed nematic hybrid orientation is used as an optical compensation component for angle-of-visibility amelioration, as for the liquid crystal film, specifically, it is

desirable the three following optical parameters and to have the include-angle range and average tilt angle of an apparent retardation value and a director.

In the liquid crystal film which fixed apparent retardation value nematic hybrid orientation, the refractive index (henceforth ne) of a direction parallel to a director differs from the refractive index (henceforth no) of a vertical direction, and when the value which lengthened no from ne is made into the apparent rate of a birefringence, an apparent retardation value is absolutely given by the product with thickness with the apparent rate of a birefringence. The liquid crystal film of this invention used as an optical compensation component for angle-of-visibility amelioration usually has preferably [it is desirable and ] 5-500nm of retardation values of the appearance at the time of seeing from a film normal in 15-150nm in the range of 10-300nm, and a pan to the 550nm homogeneous light. When an apparent retardation value is less than 5nm, there is a possibility that sufficient angle-of-visibility amelioration effectiveness may not be acquired, and it exceeds 500nm, and it sees from across, there is a possibility that coloring unnecessary for a liquid crystal display may arise. The include-angle range of the director in the direction of thickness of the liquid crystal film used for the include-angle range optical compensation component of a director The include angle by the side of the acute angle which the projection component to the film interface of liquid crystal part remaining cartridge REKUTA and this director in a film interface makes It is desirable from the point of the angle-ofvisibility amelioration effectiveness for there to be usually 60 - 90 degrees in the range of the include angle of 80 - 90 degrees preferably in one field of a film, and for there to be usually 0 - 50 degrees in the range of 0 - 30 degrees preferably in the field of another side.

An average tilt angle average tilt angle means the average in the direction of thickness of the include angle with the projection component to the substrate flat surface of liquid crystal part remaining cartridge REKUTA and this director to accomplish. Ten - 60 average tilt angles of the liquid crystal film used for the optical compensation component for angle-of-visibility amelioration are usually in the range of 20 - 50 degrees preferably. When an average tilt angle is smaller than 10 degrees, or in being larger than 60 degrees, there is a possibility that sufficient angle-of-visibility amelioration effectiveness of what can acquire the fixed angle-of-visibility amelioration effectiveness cannot be acquired.

[0016] Next, although the control approach of the above-mentioned optical parameter is explained, since it depends in the optical parameter of the class of active element which should be compensated, or its active element strongly, the optimum value of each parameter for which the optical compensation component for angle-of-visibility amelioration is asked cannot generally be \*\*\*\*\*(ed). Therefore, here explains the case where it uses as an optical compensation component for TN-LCD.

The retardation value of the control appearance of an apparent retardation value is absolutely given by the product with thickness with the rate of a birefringence seen like the above-mentioned. The rate of a birefringence of this appearance is the relation in which the liquid crystal molecule is carrying out the tilt, and in order to be dependent on that average tilt angle, an apparent retardation value does not necessarily serve as thickness to proportionality by any means, when changing thickness absolutely. That is, an average tilt angle also changes with change of thickness simultaneously absolutely. However, thickness can be changed absolutely, keeping an average tilt angle almost constant to a certain within the limits by the control approach of an average tilt angle explained below. In this case, you may think that an apparent retardation value is proportional to thickness in general absolutely, and said retardation value can be controlled by controlling thickness absolutely within the limits of this. The control following \*\* of an average tilt angle explains the include-angle control (control of an average tilt angle) in the direction of thickness of a liquid crystal film. The liquid crystal film of this invention forms nematic hybrid orientation, and the range of the absolute value of the include angle of the director of a forward optically uniaxial liquid crystal molecule and a film flat surface to accomplish is 60 - 90 degrees on either the top face of this film, or an underside in respect of objection of 0 - 50 degrees, and the field concerned. [ / near the film interface ] One of the approaches of controlling an average tilt angle at a desired include angle in this condition is the approach of adjusting the presentation ratio of a compound (I) and a compound (II) in the photo-curing mold liquid crystallinity constituent used for the ingredient of the liquid crystal film of this invention. Moreover, an average tilt angle is controllable also by adding components other than a compound (I) and a compound (II) to the liquid crystallinity constituent concerned. Furthermore, almost all the conditions of liquid crystal film manufacture processes, such as temperature, depend for the average tilt angle of a liquid crystal film on the class and rubbing conditions of the class of solvent used for preparation of the liquid crystallinity constituent solution applied on a support substrate, solute concentration, the class of surface active agent and an addition, a support substrate, or the orientation film, desiccation conditions, heat treatment conditions, and a pan somewhat at the time of the exposure ambient atmosphere in the photo-curing process after orientation,

or an exposure. Therefore, an average tilt angle is controllable at a desired include angle by choosing the terms and conditions of said manufacture process suitably with optimization of a photo-curing mold liquid crystallinity constituent.

[0017] It progresses and the terms and conditions at the time of arranging the optical compensation component for angle-of-visibility amelioration which consists of a liquid crystal film of this invention to TN-LCD are explained. If TN-LCD is classified according to an actuation method, it is classified into a passive matrix and the active matrix using an active element as an electrode, and the latter can be subdivided in what uses a TFT (Thin Film Trasistor) electrode for an active element being carried out, and the thing which uses an MIM (Metal Insulator Metal) electrode or a TFD (ThinFilm Diode) electrode for an active element. The optical compensation component of this invention can discover the remarkable angle-ofvisibility amelioration effectiveness also to TN-LCD of which actuation method. In addition, although the halftone gray-scale method (pixel division method) and domain division method which are a well-known technique are considered for the attempt in which angle-of-visibility amelioration of LCD is performed from a liquid crystal cell side, also to LCD by which such an angle of visibility was improved to some extent, the optical compensation component of this invention is effective, and discovers the further angle-of-visibility amelioration effectiveness. Moreover, when TN-LCD is classified according to a display mode, there are the mode which serves as a white display when not impressing no MARI White mode, i.e., electric field, and the mode which serves as a black display when not impressing NOMA reeve rack mode, i.e., electric field. Although the optical compensation component of this invention is applicable also to these which modes, its angle-of-visibility amelioration effectiveness over TN-LCD in no MARI White mode is more remarkable. The installation number of sheets of an optical compensation component does not ask that what is necessary is just to arrange the optical compensation component of this invention between the polarizing plate of LCD, and the liquid crystal cell for actuation. It is desirable to install the optical compensation component of one sheet or two sheets practical. In explaining more concrete arrangement conditions, the upper and lower sides of an optical compensation component, the direction of a tilt of said compensation component, and the direction of a pre tilt of the liquid crystal cell for actuation are defined as follows, respectively. First, a vertical side is distinguished with the include angle of a liquid crystal part remaining cartridge REKUTA and a film flat surface to accomplish, and the field where the b-th page and this include angle have constituted the field where the include angle of liquid crystal part remaining cartridge REKUTA and a film flat surface to accomplish has accomplished the include angle of 60 - 90 degrees by the acute-angle side for the include angle of 0 - 50 degrees by the acute-angle side is defined as the c-th page, respectively. / near the film interface of the liquid crystal film which constitutes said compensation component for the upper and lower sides of an optical compensation component And when the c-th page is seen through a liquid crystal film layer from the b-th page of said optical compensation component, the direction parallel to a projection component which is a direction where the include angle which the projection component to the c-th page of liquid crystal part remaining cartridge REKUTA and a director accomplishes serves as an acute angle is defined as the direction of a tilt of an optical compensation component. Moreover, the direction of a pre tilt of the liquid crystal cell for actuation is defined as follows. That is, in the cel interface of the liquid crystal cell for actuation, the low-molecular liquid crystal for actuation defines the direction parallel [ it is not parallel, and I to the projection component of a director which is a direction a certain include angle, with include angle which it leans (this is generally called pre tilt angle.), and the low-molecular-liquid-crystal director for actuation of a cel interface and the projection component to the interface of a director make of whose are an acute angle as the direction of a pre tilt of the liquid crystal cell for actuation to a cel interface. The case where one optical compensation component is arranged to TN-LCD based on the above definition is explained.

[0018] An optical compensation component is arranged between a polarizing plate and the liquid crystal cell for actuation, and the top-face side of a cel or whichever by the side of an underside is sufficient as it, and it is arranged in consideration of the include angle of the direction of a tilt of an optical compensation component, and the direction of a pre tilt of the liquid crystal cell substrate for actuation with which said compensation component does not adjoin to accomplish. For example, when arranging an optical compensation component to the liquid crystal cell up side for actuation, the liquid crystal cell substrate for actuation which adjoins an optical compensation component is an upside substrate of the liquid crystal cell for actuation, and said substrate not adjoining means the bottom substrate of the liquid crystal cell for actuation, respectively. It is desirable to arrange an optical compensation component so that it may become about vertical so that the direction of a tilt of said optical compensation component and the direction of a pre tilt of the liquid crystal cell substrate for actuation with which said compensation component does not adjoin

may be parallel about in this invention. With parallel, the include angle which the direction of a tilt and the direction of a pre tilt make about here as an absolute value -- 0 - 15 degrees, or 165 - 180 degrees -desirable -- 0 - 10 degrees -- or 170 to 180 degrees It means that it is in the range of 0 - 5 times, or 170 - 180 degrees still more preferably, and the include angle which the direction of a tilt and the direction of a pre tilt make as it is about vertical means that there are 80 - 100 degrees in the range of 85 - 95 degrees still more preferably preferably 75 to 105 degrees as an absolute value. When the include angle of the direction of a tilt and the direction of a pre tilt to accomplish is in the range which is 15 - 75 degrees, and 105 - 165 degrees, there is a possibility that sufficient angle-of-visibility amelioration effectiveness may not be acquired, the top face and/or underside of the liquid crystal cell for actuation where the optical compensation component of two sheets was pinched by the polarizing plate of a vertical couple when having arranged the optical compensation component of two sheets to TN-LCD -- respectively -- every one sheet -- or two sheets are arranged in piles. Whether it is said compensation component which has the same parameter or two optical compensation components to be used are optical compensation components which have a different parameter, they are not cared about. When the liquid crystal cell for actuation arranges one optical compensation component of two sheets up and down, respectively, the conditions of the one-sheet arrangement described above on the arrangement condition are applied to each upper and lower sides. That is, as the direction of a pre tilt of the liquid crystal cell substrate for actuation with which said compensation component does not adjoin the direction of a tilt of each optical compensation component explained previously, TN-LCD by which the angle of visibility was improved can be about obtained by parallel or arranging an optical compensation component so that it may become about vertical. Moreover, when arranging the optical compensation component of two sheets in piles to either the liquid crystal cell upside for actuation, or the down side, the conditions of the above-mentioned one-sheet arrangement are applied to the arrangement conditions of the optical compensation component of the side near a liquid crystal cell. or [ namely, / that the direction of a tilt of the optical compensation component concerned and the direction of a pre tilt of the liquid crystal cell substrate for actuation with which 1 set of two sheet compensation components do not adjoin are about parallel ] -- or it is about vertical. And the optical compensation component of the 2nd sheet is arranged between the optical compensation component of the 1st sheet, and polarizing plate, and it is arranged so that it may be parallel about or may become about vertical, as the direction of a pre tilt of the nematic liquid crystal in a liquid crystal cell interface and the direction of a tilt of the optical compensation component of the 2nd sheet which adjoined the optical compensation component of the 1st sheet described above. By carrying out like this, TN-LCD by which the angle of visibility was improved can be obtained. The liquid crystal film of this invention used for an optical compensation component By the relation whose liquid crystal molecule contained in this forms nematic hybrid orientation Although the function as an optical compensation component is not equivalent on the top face and underside of a film, in arranging to TN-LCD by using the liquid crystal film of this invention as an optical compensation component The more remarkable angle-of-visibility amelioration effectiveness can be acquired by arranging a liquid crystal film so that the direction of liquid crystal part remaining cartridge REKUTA of a liquid crystal film, a film flat surface, and the Phi \*\*\*\* MU side where the include angle to accomplish is larger (it is 60 - 90 degrees) may turn to a polarizing plate. [0019] Although the liquid crystal film of this invention demonstrates its engine performance which was

excellent as an optical compensation component for angle-of-visibility amelioration even when it is independent, it can obtain LCD by which the improvement of angle-of-visibility amelioration was achieved further by including this in various kinds LCD combining other optical compensation members. The more remarkable angle-of-visibility amelioration effectiveness can be acquired by combining especially the liquid crystal film of this invention, and the optical member which shows a negative anisotropy. An optical filmlike member is pointed out, and the refractive-index structure says that the optical member which shows the negative anisotropy said here is stratified, or the thing in the relation between nz<ny<=nx and 2> 1/ny2of 1-/nz2-1/ny-1/nx2, when the principal indices of refraction within a field are set to nx and ny and the principal indices of refraction of the thickness direction are set to nz. When the thickness is set to d, as for the optical member with the negative anisotropy used combining the liquid crystal film of this invention, it is desirable for 20-500nm of thickness direction retardation value \*\*ndz(es) shown by {(nx+ny) /2-nz} \*d to be usually 40-300nm preferably. When this is smaller than 20nm, there is a possibility that the angle-of-visibility amelioration effectiveness may not fully be discovered even if it combines with the liquid crystal film of this invention. Moreover, when larger than 500nm, there is a possibility that thickness may become thick and thin shape-ization of a liquid crystal display may become difficult. As for the optical member which shows a negative anisotropy, it is desirable for 40nm or less of transverse-plane retardation value \*\*nd(s) shown by

(nx-ny) \*d to be usually said optical member which is 20nm or less preferably. 10 micrometers - 500 micrometers of thickness d of the optical member which shows a further negative anisotropy are usually 40 micrometers - 200 micrometers preferably. In being thinner than 10 micrometers, there is a possibility that the angle-of-visibility amelioration effectiveness used and acquired combining said optical compensation component cannot fully be discovered. Moreover, in being thicker than 500 micrometers, there is a possibility that a problem may arise in dependability, the handling nature at the time of the inclusion to a liquid crystal display, etc. In case the optical member which shows a negative anisotropy is arranged to LCD, especially the arrangement location is not limited. For example, it may be directly pasted together by the liquid crystal film of this invention through adhesives, and you may arrange between the liquid crystal cell for actuation or a polarizing plate, and a liquid crystal film. Moreover, the arrangement number of sheets of the optical member which shows a negative anisotropy is also arbitrary, for example, can also be arranged two or more sheets to the either among the top face of the liquid crystal cell for actuation, or an underside. When arranging the two or more sheet aforementioned optical member to the same side, moreover, \*\*ndz explained previously and \*\*nd for example, as \*\*ndz of all the optical members that exist between the liquid crystal cell for actuation or a polarizing plate, and the liquid crystal film of this invention, and a total value of \*\*nd As for 40-300nm and \*\*nd, it is desirable for 20-500nm of 40nm or less of \*\*ndz (es) to be usually 20nm or less preferably. In addition, each parameter, such as the thickness d of the optical member which shows a negative anisotropy optically, \*\*ndz, and \*\*nd, changes with the liquid crystal cell for actuation, a polarizing plate, a back light, a prism sheet, classes, the purposes of an optical member of using other, etc., and should not be optimized based on each conditions, and each above-mentioned parameter is not the kimono which does not pass to instantiation to the last, but limits this invention in any way. As an optical member which shows a negative anisotropy, the substrate in which the sheet-like object and plastic film in which a negative anisotropy is shown, and a negative anisotropy are shown is mentioned. These films or substrates may not have free-standing and may not have free-standing. If it does not have free-standing, it can hold on the film which has free-standing with a certain means, or a substrate, and this invention can be presented as an optical member which shows an anisotropy negative in the condition. In the example of an optical member which shows a negative anisotropy, for example, FUJITAKKU (Fuji Photo Film make), Commercial item films, such as the Konica tuck (Konica make), ZEONEKKUSU (Nippon Zeon make), and ARTON (Japan Synthetic Rubber make), The high polymer film which shows negative anisotropies, such as a polystyrene film, a polyimide film, and polyester film, The various liquid crystal films which were made to carry out orientation of the liquid crystal like the liquid crystal film which was made to carry out the homeotropic orientation of the liquid crystal film and disco tic liquid crystal which fixed cholesteric orientation, and fixed them, and gave the negative anisotropy are mentioned. In these, the film which performed surface treatment to a triacetyl cellulose film and these films, such as FUJITAKKU and the Konica tuck, is preferably used as a support substrate for orientation in the process which obtains the liquid crystal film of this invention like the above-mentioned. That is, when the film which performed surface treatment to a triacetyl cellulose film or them as a support substrate is used at the time of liquid crystal film manufacture, since this film can serve also as the engine performance as an optical film with a negative anisotropy while it is a support substrate which has orientation ability, it is especially recommended as a desirable mode by this invention.

[0020] These optical member that shows a negative anisotropy optically is further explained to a detail about the conditions arranged to LCD. Although the relative up Shimonoseki charge of the optical member and optical compensation component which show a negative anisotropy first is described, said optical member may be in contact with whichever of the b-th page or the c-th page of a liquid crystal film which constitutes the above-mentioned optical compensation component. Moreover, you may arrange so that two sheets may touch both sides of an optical compensation component using the optical member which shows a negative anisotropy. Since the liquid crystal film of this invention forms nematic hybrid orientation here, said film is vertical asymmetry. Therefore, in the case where the optical member which shows a negative anisotropy is arranged to a case [ where it arranges to the b-th page side of said film ], and c-th page side, naturally the optical implications differ and the angle-of-visibility amelioration effectiveness also differs by to which it arranges actually. Moreover, in order to obtain desired optical-character ability, the optical member which shows the negative anisotropy of two or more sheets may be distributed and arranged to either or both by the side of the b-th page or the c-th page. Anyway, about the arrangement relation of the optical member and the optical compensation component of this invention which show an anisotropy negative [ these ], it should optimize in consideration of an optical parameter, optical-character ability demanded of each LCD. Moreover, when manufacturing the liquid crystal film of this invention and the surface treatment ghost of

the optical member which shows a negative anisotropy, for example, a triacetyl cellulose film, and said film is used as a support substrate, an optical member will usually be arranged in a negative anisotropy at the c-th page side of a liquid crystal film. Therefore, to imprint through adhesives etc. is required for the optical member which shows another negative anisotropy for a liquid crystal film to arrange said optical member to the b-th page side of a liquid crystal film. Next, axial arrangement of the optical member which shows a negative anisotropy is described. When this optical member sets the principal indices of refraction within a field to nx and ny as explained also in advance, and the principal indices of refraction of the thickness direction are set to nz, it has the relation between nz<ny<=nx and 2> 1/ny2of 1-/nz2-1/ny-1/nx2. At the time of ny!=nx, an anisotropy arises also in the field of the optical member which shows a negative anisotropy, and directivity is produced here by arranging this to one [ at least ] field or both sides of an optical compensation component. When transverse-plane retardation value \*\*nd shown by (nx-ny) \*d is 0-10nm, since this anisotropy does not have small deer effect on the angle-of-visibility property of LCD, it may be arranged to how [Mr.], without taking axial arrangement etc. into consideration. However, when \*\*nd exceeds 10nm, display properties, such as contrast when seeing from the angle-of-visibility property and transverse plane of the LCD, may be affected by axial arrangement of the optical member which shows a negative anisotropy. Since it is dependent on the property of the class of each LCD, the actuation approach, a polarizing plate, a back light, a diffusion plate, a prism sheet, a light filter, etc., and all the optical parameters of the liquid crystal film which constitutes an optical compensation component further, what kind of axial arrangement is most suitable for the angle-of-visibility amelioration effectiveness of LCD does not generally have \*\*\*\*\*. Display properties, such as contrast, are not reduced, it is necessary to judge these properties synthetically, and the optimal axial arrangement for the angle-of-visibility amelioration effectiveness needs to determine them. So that one of the directions of the principal indices of refraction within the field of the optical member which shows a negative anisotropy (nx, ny), and the direction of a tilt of the liquid crystal film which constitutes an optical compensation component may generally be parallel about Specifically, the include angle which both make can usually acquire the improvement effectiveness in an angle-of-visibility property 10 or less degrees preferably 15 or less degrees as an absolute value by arranging so that it may become 5 or less times still more preferably, without reducing a display property. [0021] Next, the polarizing plate in the liquid crystal display which installed the liquid crystal film (optical compensation component) of this invention is explained. Usually, in TN-LCD, the polarizing plate of two upper and lower sides is arranged so that each transparency shaft may serve as a rectangular cross or parallel mutually. And when the transparency shaft of the polarizing plate of two upper and lower sides intersects perpendicularly mutually, it is arranged so that the transparency shaft of a polarizing plate and the direction of rubbing of the liquid crystal cell substrate for actuation close to a polarizing plate may accomplish parallel and the include angle which is vertical or 45 degrees. In the liquid crystal display which installed the liquid crystal film of this invention, even if it is any which the arrangement conditions of a polarizing plate described above, the angle-of-visibility amelioration effectiveness can be acquired. It is desirable to arrange so that the transparency shaft of a polarizing plate and the direction of rubbing of the liquid crystal cell substrate for actuation close to a polarizing plate may become it is desirable to adopt the arrangement arrangement and the transparency shaft of the polarizing plate of two upper and lower sides cross at right angles mutually especially, and still more nearly parallel. Although the plate equipped with the polarization function is suitably used for the polarizing plate of a liquid crystal display, generally a polarization film is used. A film, a polyene oriented film like the dehydration processing object of polyvinyl alcohol or the demineralization acid-treatment object of a polyvinyl chloride, etc. which there is especially no limit about the polarization film, for example, iodine and/or dichroism coloring matter were made to stick to the hydrophilic high polymer film like a polyvinyl alcohol system film, a partial formal-ized polyvinyl alcohol system film, an ethylene-vinylacetate copolymer system partial saponification film, or a cellulose type film, and were extended are mentioned. Although the thickness of a polarization film is usually 5 micrometers -80 micrometers, it is not limited to this. In addition, a polarizing plate may be the polarization film itself and may prepare transparent protection layer in one side or the both sides of a polarization film. Transparent protection layer will not be restricted especially if excelled in transparency, a mechanical strength, thermal stability, moisture electric shielding nature, etc., for example, it can use proper things, such as heat-curing molds, such as polyester system resin, polyether sulphone system resin, polycarbonate system resin, polyamide system resin, polyimide system resin, polyolefine system resin, acrylic resin, acetate system resin, cellulose type resin or acrylic, an urethane system, an acrylic urethane system, an epoxy system, and a silicone system, thru/or ultraviolet curing mold resin. The liquid crystal film (optical compensation component) of this invention has greatest effectiveness in angle-of-visibility amelioration of TN-LCD which used the TFT component or the MIM component. Other LCD, for example, STN(Super Twisted Nematic)-LCD, in the mode, ECB(Electrically Controlled Birefringence)-LCD, OMI(Optical Mode Interference)-LCD, OCB(Optically Compensated Birefringence)-LCD, Color compensation and/or the angle-of-visibility amelioration effectiveness can be acquired to all liquid crystal displays, such as HAN(HybridAligned Nematic)-LCD and IPS(In Plane Switching)-LCD.

[Effect of the Invention] The liquid crystal film of this invention has manufacture of the liquid crystal compound which serves as a raw material of a film in the ease of receiving of the raw material of a liquid crystal compound, and simple manufacture of the film itself, and the industrial utility value -- the obtained film can acquire the effectiveness which was excellent as the various optical fields, especially an optical compensation component of TN-LCD -- is dramatically large.

[0023]

[Example] Although an example is described below, this invention is not limited to these. To tetrahydrofuran 180g which carried out the example 1 < composition of (Compound I)-1 and \*\*\*\*\*\*\* (II)-1> distillation purification of reference To what dissolved 4-(6-AKURIRO yloxy hexyloxy) benzoicacidsg [151.3] (518mmol) and 2 and 6-di-tertiary-butyl-4-methyl phenol 1.5g The solution which added diisopropyl ethylamine 70.1g (543mmol) was dropped over 30 minutes, stirring the inside of a methane sulfonyl chloride 62.1g (543mmol) tetrahydrofuran solution to the inside cooled at -10 degrees C. After dropping termination, after carrying out temperature up of this reaction mixture to 0 degree C and stirring to a pan for 15 minutes, the methyl hydroquinone 29.87g (246mmol) tetrahydrofuran solution was dropped. What dissolved 4-dimethylaminopyridine 3.0g (25mmol) for reaction mixture in triethylamine 62.4g (617mmol) further after 15-minute stirring after that was dropped over 15 minutes. After dropping, temperature up of the reaction mixture was carried out to stirring and a pan at 0 degree C for 1 hour at the room temperature, and the reaction under 5-hour stirring was performed. After diluting reaction mixture with 1000ml ethyl acetate after reaction termination and moving to a separating funnel, liquids were separated with 1 convention hydrochloric acid, and 1 convention hydrochloric acid, the saturation sodiumhydrogencarbonate water solution, and the saturation magnesium sulfate mixture solution washed the organic layer further. By adding 100g sulfuric anhydride magnesium to an organic layer, and stirring at a room temperature for 1 hour, it dehydrated and dried, magnesium sulfate was condensed by the after rotary evaporator classified by \*\*, and methyl hydroquinone-bis(4-(6-AKURIROIROKISHIO hexyloxy) benzoic acid) ester was obtained as a rough product. Methyl hydroquinone-bis(4-(6-AKURIROIROKISHIO hexyloxy) benzoic acid) ester 146.9g was obtained as a white crystal by recrystallizing this rough product with ethyl acetate/methanol (85.2% of yield). This is called (Compound I)-1. Compound (I) The purity by GPC of -1 was 98.7%. the TOSOH make which GPC equipped with the packed column for high speed gel permeation chromatography (TSKgelG-1000HXL), using a tetrahydrofuran as an elution solvent -- GPC analysis apparatus CCP&8000 (CP-8000, CO-8000, UV-8000) performed. Moreover, when the compound I-1 was observed in the bottom METORA hot stage of a polarization microscope, at the room temperature, it transferred to the nematic liquid crystal phase a crystal phase and near 85 degree C, and when heated further, it became an isotropic phase near 115 degree C. The same technique as a top is adopted and it is 32.5g of 4-(6-AKURIROIROKISHIO hexyloxy) benzoic acids (111mmol), and 4-cyano phenol 12.6g (106mmol) to 34.8g 4-cyano phenol. 4-(6-AKURIROIROKISHIO hexyloxy) benzoate (84% of yield) was obtained. This is called a compound (II). Compound (II) The purity by GPC of -1 was 99.3%. 450ml of 0.98 convention sodium-hydroxide water solutions was adjusted using a sodium hydroxide (Wako Pure Chem) and ultrapure water in the example of reference 2 < creation of saponification processing triacetyl cellulose film> 500ml Erlenmeyer flask. This water solution was moved to the vat made from Teflon of a depth of 6cm, and 35cm angle, and in order to lose the effect of the carbon dioxide in atmospheric air, where a glass plate is put on the vat upper part, it warmed at 50 degrees C on the hot plate. The triacetyl cellulose film (FUJITAKKU UVD-80 Fuji Photo Film make) cut down on 30cm square was immersed here, and saponification processing was performed for 5 minutes. After processing, after flushing most alkalinity in a pure-water shower and fully dipping a film in neutral phosphate standard buffer solution (the Wako Pure Chem make, pH6.86 in 25 degrees C), pure-water washing was performed again. The obtained film was dried for 10 more minutes in 80-degree C oven, after a desiccation air gun removed most moisture. The result of having measured the pure-water contact angle of a raw material triacetyl cellulose film and the obtained saponification processing triacetyl cellulose film in contact angle measuring device CA-A by the consonance interface science company is shown in a table 1. [0024]

### [A table 1]

フィルム	純水接触角
原料トリアセチルセルロース	5 5 °
鹸化処理トリアセチルセルロース	1 4°

[0025] The optical parameter of ZEONEKKUSU 280 film by example 3 <judgment of optical member which shows negative anisotropy> Nippon Zeon of reference was measured. First, the refractive index was measured using the Abbe refractometer and the value 1.53 was acquired. Moreover, d was 80 micrometers when the real thickness d was measured by the digital micrometer. Using the optical measurement system shown in drawing 1 and drawing 2, the film is leaned to the principal indices of refraction within a field, and the retardation value was measured. The three principal indices of refraction of an index ellipsoid and thickness direction retardation deltanz were calculated by count from there. 7nm and thickness direction retardation deltanz of transverse-plane retardation deltan were 50nm. ZEONEKKUSU 280 is a film with a negative anisotropy, and the above measurement result shows that there are the smallest principal indices of refraction in the thickness direction. That is, ZEONEKKUSU 280 can be used as an optical member which shows a negative anisotropy.

7.0g of (Compound I)-1 obtained in the example 1 of example 1 <manufacture of liquid crystal film 1 and optical compensation component 1> reference and 3.0g of compound (II)-1 were dissolved in 90g of Nmethyl-2-pyrrolidones. 10mg of fluorochemical surfactants S-383 (Asahi Glass make) was added in this solution, and the bar coating machine was used and applied on the polyethylenenaphthalate film (product made from the Mitsubishi diamond foil) which carried out rubbing processing of the front face with the rayon cloth. After supplying to the clean oven which set the paint film as every film 60 degrees C and drying for 15 minutes, the nematic orientation of a liquid crystal layer (paint film) was made to complete after spreading by heat-treating for 5 minutes in the oven set as 80 more degrees C. The film was cooled from oven to ejection and a room temperature after heat treatment, and the EB (EB) exposure was performed. EB exposure was irradiated with the acceleration voltage of 30kV in the ambient atmosphere of 0.20% of oxygen densities under the room temperature using EB irradiation equipment by the eye EB company. The liquid crystal layer after an exposure was hardened, the surface hardness was made into the pencil degree of hardness, and it was about H-2H (liquid crystal film 1). Real thickness measurement of the liquid crystal layer of this film was performed. In thickness measurement, it is SURFACE made from SLOAN. TEXTURE ANALYSIS SY-STEM Dektak 3030ST was used. Moreover, the approach of asking for thickness from the data of interference wave measurement ([by Jasco Corp.] ultraviolet, visible, and near-infrared spectrophotometer V-570) and a refractive index was also used together. Consequently, both of the measurement results showed that the real thickness of the liquid crystal layer of this film was 0.98 micrometers. Next, on the \*\*\*\* white sheet glass by Corning [ target / optical ], Inc., \*\*\*\* adhesives [ target / optical ] were used, this film was imprinted, and the optical compensation component 1 was manufactured by removing the polyethylenenaphthalate film in this film further. Each retardation value when leaning this optical compensation component in the direction of the principal indices of refraction within a field was measured using the optical measurement system shown in drawing 1 and drawing 2. The result is shown in drawing 3 R > 3. As a graphic display, a retardation value is right-and-left asymmetry, and does not have the include angle from which a retardation value is moreover set to 0. From this result, the director of the optical compensation component 1 leans to this glass substrate side, and it was checked that it is not homogeneity tilt orientation (orientation condition with the angle fixed in the direction of thickness which a director and this glass substrate front face make). Moreover, the transverse-plane retardation of this optical compensation component 1 was 97.2nm, and this value, the refractive-index value measured separately, and the average tilt angle computed in the above-mentioned formula from real thickness were 31 degrees. As a result of the optical measurement which described the liquid crystal film 1 and the optical compensation component 1 below, it was checked that the liquid crystal layer has uniform nematic hybrid oriented structure, and it became clear that these could be preferably used as an optical compensation

<Measurement of the refractive index of a liquid crystal layer, and the direction of an orientation director>
Instead of the polyethylenenaphthalate film (product made from the Mitsubishi diamond foil) which carried out rubbing processing of the front face with the rayon cloth, the high refractive-index glass substrate (refractive index is 1.84) top which has the rubbing polyimide film was used, and also the liquid crystal film as well as the liquid crystal film 1 was produced, and refractometry was performed using this. In measurement of a refractive index, the Abbe refractometer (Typemade from ATAGO- 4) was used. When it

had arranged so that it may place so that a glass substrate may touch the prism side of a refractometer, and the substrate interface side of a liquid crystal film may come below an air interface side, there was an anisotropy in the refractive index in a film plane, the refractive index within 1.53 and an parallel field of the refractive index within a field vertical to the direction of rubbing was 1.67, and the refractive index of the direction of thickness was not depended in the direction of a sample, but was fixed at 1.53. This showed that the liquid crystal molecule was carrying out flat-surface orientation to parallel to a substrate in the glass substrate side. Subsequently, when it had arranged so that the air interface side of this film may touch the prism side of a refractive-index meter, there was no anisotropy in the refractive index within a field, the refractive index was fixed at 1.53, and the refractive index of the direction of thickness was not depended in the direction of a sample, but was fixed at 1.67. This showed that the liquid crystal molecule was carrying out orientation vertically to a substrate flat surface in the air interface side. From the above thing, it became clear that the liquid crystal layer of this film formed nematic hybrid orientation. Next, the following actuation was performed in order to ask accuracy for the include angle of director bearing of the liquid crystal molecule in a substrate interface more. After forming a liquid crystal layer on the high refraction glass substrate which has the rubbing polyimide film according to an above-mentioned procedure, the glass substrate which has the one more sheet rubbing polyimide film further was put and stuck in the liquid crystal layer. That is, the liquid crystal layer was made the configuration inserted by the rubbing polyimide film of two sheets. At this time, it has arranged so that the direction of rubbing of the up-and-down rubbing film may become 180 degrees mutually. After heat-treating for 30 minutes at 80 degrees C by this condition, refractometry and polarization analysis were performed about the sample obtained by fixing by photocuring. The obtained sample was related up and down as a result of refractometry, the same value was acquired, and the refractive index within the field of this sample was 1.53 in the field vertical to the direction of rubbing, and was 1.53 in the direction of thickness of 1.67 and this film in the parallel field. As for this, near the interface of a substrate, the upper and lower sides of said sample showed that directors were abbreviation parallel to a substrate flat surface. Furthermore, the include angle which refractive-index structure is optically uniaxial [ almost forward ] as a result of the polarization analysis using ellipsomter DVA-36VWLD made from Mizojiri Optical Industry, there is an inclination of a director slightly near a substrate interface as a result of performing detailed analysis based on the crystal rotation method, and a substrate flat surface and a director make was about 3 times. Moreover, the sense to which a director inclines was in agreement with the direction of rubbing. From the above thing, if it thinks that bearing of the director of the liquid crystal molecule in a substrate interface is mostly decided by the interaction of a liquid crystal molecule and an orientation substrate interface, it will be presumed that bearing of the director in the substrate interface in the nematic hybrid orientation of the liquid crystal film formed on one abovementioned orientation substrate is 3 times. Moreover, it has checked that the direction of a tilt and the direction of rubbing of said liquid crystal film were in agreement.

<Angle-of-visibility compensation of TN liquid crystal display> One optical compensation component 1 has been arranged, respectively to each upper and lower sides of the liquid crystal cell of TN liquid crystal display so that the liquid crystal cell for actuation may be approached in the field of this compensation component where the polyethylenenaphthalate film had touched from the first. Each optical element and each axial arrangement are as having been shown in <a href="mailto:drawing 4">drawing 4</a>. The cel parameters of the liquid crystal cell of used TN liquid crystal display are cel gap 4.8micrometer, 90 angle of torsion (left hand), and four pre tilt angles, using ZLI-4792 as a liquid crystal ingredient. a liquid crystal cell -- receiving -- a 300Hz square wave -- an electrical potential difference -- impressing -- white -- the ratio (white display) of the permeability of display 0V and black display 6V -- contrast curves, such as a deed, were drawn for the contrast ratio measurement from an omnidirection by making / (black display) into a contrast ratio. The result is shown in <a href="mailto:drawing 5">drawing 5</a>. in addition, contrast ratio measurement -- the Hamamatsu Photonics make -- it measured using FFP optical-system DVS-3000.

Methyl hydroquinone-bis(4-(9-AKURIRO yloxy nonyloxy) benzoic acid) ester (compound (I) -2) 7.8g compounded by the same technique as the example 1 of example 2 <manufacture of optical compensation component 2 and optical compensation component 2'> reference, 4-cyano phenol 2.2g (compound (II) -2) of 4-(3-AKURIRO yloxy propyloxy) benzoates, Photoreaction initiator IRUGAKYUA 907 (Ciba-Geigy make) 0.3g and 0.1g (diethyl thioxan ton) of sensitizers were dissolved in 40g tetrachloroethane. The die coating machine was used and applied on the polyphenylene sulfide film (Toray Industries make) which carried out rubbing processing of the front face for this solution with the nylon 6 cloth. After spreading, the rear face of this film was put on the hot plate which set the laminate of blue plate glass substrate attachment, and this glass/film as 80 degrees C, and desiccation was performed for 20 minutes. Nematic orientation had already

completed the liquid crystal layer after desiccation. Then, it supplied to the oven set as 50 degrees C after the film had stuck to the glass substrate, and it cooled radiationally to oven laying temperature, carrying out a nitrogen purge for 2 - 3 minutes until the oxygen density was set to 250 ppm or less, and UV irradiation was performed for 15 seconds at the temperature. The high-pressure mercury-vapor lamp was used as the UV light source, exposure reinforcement was 120 W/cm2, and the addition doses for [irradiation time ] 15 seconds were 1260mJ(s). The liquid crystal layer after an exposure was hardened, the surface hardness was made into the pencil degree of hardness, and it was about 2H (optical compensation component 2). Next, after using and imprinting \*\*\*\* adhesives [ target / optical ] on the triacetyl cellulose film whose direction of MD corresponded this optical compensation component 2 with the rubbing shaft of an orientation substrate, optical compensation component 2' which consists of a liquid crystal layer and a triacetyl cellulose film was manufactured by removing the polyphenylene sulfide film and blue plate glass in the optical compensation component 2. About this optical compensation component 2', various optical measurement was performed by the same approach as an example 1. In addition, since the result of having included the optical effect of the triacetyl cellulose film which imprinted the liquid crystal layer was brought on the occasion of the optical measurement of optical compensation component 2', it considered as the measurement result of only a liquid crystal layer by deducting the effect of a triacetyl cellulose film on the occasion of calculation of the transverse-plane retardation value of sample 2', or an average tilt angle. Parallel and a vertical refractive index were 1.67 and 1.53 as well as the optical compensation component 1 at the rubbing shaft of the liquid crystal layer of optical compensation component 2', respectively as a result of various optical measurement. Moreover, real thickness was [ 117.0nm and the average tilt angle of 1.02 micrometers and a transverse-plane retardation value 24 degrees.

Example 3 < manufacture of optical compensation component 3 > methyl hydroquinone Bis(4-(9-AKURIRO yloxy nonyloxy) benzoic acid) ester (compound (I) -2) 7.8g, 4-cyano phenol 2.2g (compound (II) -2) of 4-(3-AKURIRO yloxy propyloxy) benzoates, Photoreaction initiator IRUGAKYUA 907 (Ciba-Geigy make) 0.3g and 0.1g (diethyl thioxan ton) of sensitizers were dissolved in 40g methoxy propyl acetate, and 50mg (S-383 Asahi glass company make) of fluorochemical surfactants was added in this solution. After filtering this solution with the diameter Teflon filter of 0.5 micrometer, the surface saponification processing thoria cetyl cel roll film obtained in the example 2 of reference was applied with the dip coating method on said film which performed rubbing processing by the polyamide fiber. After making it dry for 5 minutes in the oven set as 50 degrees C, heat treatment was performed for 15 minutes under nitrogen-gas-atmosphere mind in the oven set as 80 more degrees C. When the light of 1200mJ(s) was irradiated in the amount of addition of 365nm light with the high-pressure mercury-vapor lamp installed after heat treatment and into oven and photo-curing was performed, the liquid crystal layer front face made this film the pencil degree of hardness, and had hardened it to HB extent. Moreover, when this film was placed between two polarizing plates of cross Nicol's prism arrangement and was observed on the back light, it had a forward birefringence in the direction of rubbing, and it became clear that it was fixed by the nematic liquid crystal phase which carried out orientation to homogeneity (optical compensation component 3). Subsequently, it analyzed by deducting the optical effect of a triacetyl cellulose film like an example 2, and measuring various optical parameters, such as a transverse-plane retardation value and an average tilt angle. Consequently, parallel and a vertical refractive index were 1.67 and 1.53 at the rubbing shaft of \*\*, respectively, and they were 1.04 micrometers of real thickness, the transverse-plane retardation value of 119.0nm, and 24 average tilt angles. The optical member (layer which shows a negative anisotropy) which shows the negative anisotropy indicated for the example 3 of reference to TN liquid crystal display of the example 1 which shows axial arrangement to example 4 drawing 4 was added, and the contrast curve was measured like the example 1 except having carried out as axial arrangement was shown in <u>drawing 6</u>. A result is shown in <u>drawing 7</u>. Film creation was tried only using (Compound I)-1 among (Compound I)-1 used in example of comparison 1 example 1, and compound (II)-1. When solution preparation, spreading, desiccation, and heat treatment tended to be performed by the same actuation as an example 1 and it was going to perform EB exposure after that, a liquid crystal layer was not able to crystalize immediately after taking out from the oven for heat treatment, and it was not able to fix by the nematic liquid crystal phase.

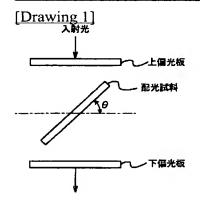
Except not using the example of comparison 2 optical compensation component 1, it is the same configuration as <u>drawing 4</u> of an example 1, and the contrast curve was measured like the example 1. A result is shown in <u>drawing 8</u>.

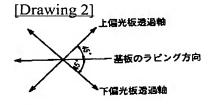
#### \* NOTICES \*

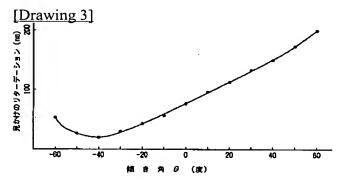
JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

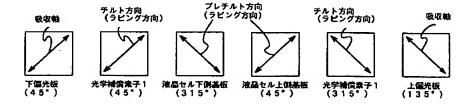
### **DRAWINGS**



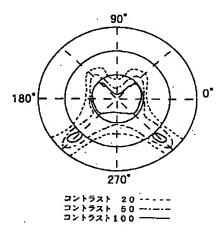




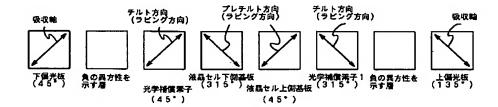
## [Drawing 4]

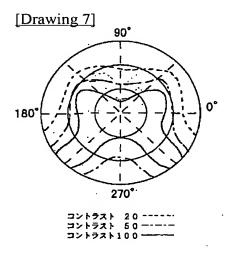


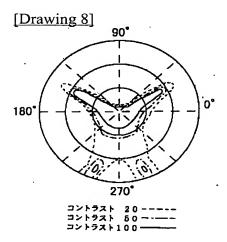
## [Drawing 5]



## [Drawing 6]







# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER:

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.